

Darstellung und Reaktionen von Thiooxalsäurederivaten

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde
des

Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg (Lahn)

vorgelegt von
Thomas Kissel
aus Urach (Württ.)

Marburg/Lahn 1976

Darstellung und Reaktionen von Thiooxalsäurederivaten

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

**Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg (Lahn)**

vorgelegt von

Thomas Kissel

aus Urach (Württ.)

Marburg/Lahn 1976



Vom Fachbereich Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg (Lahn)

als Dissertation angenommen am: 12. Nov. 1976

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Dez. 1976

Berichterstatter: Prof. Dr. K. Hartke

Mitberichterstatter: Prof. Dr. Dr. h. c. H. Böhme

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut
für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittel-
chemie der Philipps-Universität in Marburg (Lahn)
auf Anregung und unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. K. Hartke.

Für seinen stets hilfreichen Rat und seine
großzügige Unterstützung möchte ich Herrn
Professor Hartke herzlich danken.

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil

	Seite
I. Versuche zur Darstellung von Tetrathiooxalestern	
1. Einleitung	1
2. Versuche zur Synthese des TTOE durch Schwefelung von Dithiooxalestern	4
3.1. Versuche zur Synthese des TTOE aus Diimino-dithiooxalester	6
3.2. Versuche zur Synthese von TTOE aus Diimino-dithiooxalester-hydrochloriden	8
3.3. Diskussion der Versuche 3.1. und 3.2.	9
4. Versuche zur Synthese des TTOE über acylierte und sulfonylierte Diiminodithiooxalester	12
4.1. Acylierungsversuche mit Acetylchlorid	13
4.2. Acylierungsversuche mit Benzoylchlorid	14
4.3. Acylierungsversuche mit Chlorameisensäureestern	15
4.4. Sulfonylierung mit p-Toluolsulfonsäurechlorid	16
4.5. Acylierungsversuche mit Acetanhydrid	16
4.6. Acylierungsversuche mit Benzoesäureanhydrid	19
4.7. Sulfonylierungsversuche mit Trifluormethan-sulfonsäureanhydrid	20
5. Versuche zur Synthese des TTOE über 1,2-Dialkanthiol-1,2-dipyrrolidino-aethylidiniumsalze	21
5.1. Alkylierung des Dithiooxamids <u>19</u> mit Methyljodid	23
5.2. Alkylierung des Dithiooxamids <u>19</u> mit Triäthylloxonium-tetrafluoroborat	23
5.3. Alkylierung des Dithiooxamids <u>19</u> mit Fluorsulfonsäuremethylester	24

	Seite
5.4. Sulphydrogenolyse des 1,2-Bismethanthiol-1,2-dipyrrolidino-aethylidinium-bisfluorosulfonats <u>22</u>	24
5.5. Sulphydrogenolyse des 1,2-Bisäthanthiol-1,2-dipyrrolidino-aethylidinium-bistetrafluorborats <u>21</u>	27
5.6. Diskussion der Versuche 5.4. und 5.5.	30
6. Versuche zur Synthese des TTOE über halogenierte Dialkanthiol-äthane	31
6.1. Darstellung von 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-bisalkanthioläthanen	33
6.1.1 Stereochemie der Verbindung <u>24a</u>	34
6.1.2 Die Chlorierung der 1,2-Dichlor-1,2-bisalkanthioläthene	36
6.2. Versuche zur Schwefelung von 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-bisalkanthiol-äthanen	39
6.2.1 Die direkte Substitutionsmethode mit Hydrogensulfiden	40
6.2.2 Die indirekte Substitutionsmethode	42
7. Versuche zur Darstellung des TTOE über eine nucleophile Thioacylierung	45
8. Versuche zur Synthese des TTOE mit Hilfe oxidativer Methoden	47
9. Versuche zur Synthese des TTOE durch eine Reduktion von Schwefelkohlenstoff	48
9.1. Zusammenfassung der Versuche mit Hilfe von Redox-Reaktionen den TTOE <u>2</u> herzustellen	53
10. Synthese des TTOE <u>2</u> über die photochemische Decarbonylierung von 4,5-Bismethanthiol-1,3-dithiol-2-on <u>37</u>	57

	Seite
10.1. Die Entschwefelung des Isotrithions <u>5</u>	58
10.2. Photochemische Decarbonylierung des 4,5-Bismethanthiol-1,3-dithiol-2-on <u>37</u>	63
II. Reaktionen mit schwefelsubstituierten Oxalestern	
1. Einleitung	69
2. Umsetzungen des DTOE <u>1</u> mit CH-aciden Verbindungen	71
2.1. Umsetzung des DTOE <u>1</u> mit dem Kaliumsalz des Cyanacetamid	71
2.2. Umsetzung des DTOE <u>1</u> mit 1,1'-Dicyano- dimethylensulfid	73
3. Versuche zur Photochemie von DTOE <u>1</u>	74
4. Umsetzung des DTOE <u>1</u> mit Metallcarbonylen	75
4.1. Umsetzung des DTOE <u>1</u> mit Molybdänhexacarbonyl	78
4.2. Umsetzung des DTOE <u>1</u> mit Nickeltetracarbonyl	80
5. Cycloadditionen mit DTOE <u>1</u>	81
5.1. $2 + 1 \longrightarrow 3$ Cycloadditionen	83
5.1.1. Umsetzung des DTOE <u>1</u> mit Diphenyldiazomethan	84
5.2. $2 + 3 \longrightarrow 5$ Cycloadditionen	88
5.2.1. Umsetzung des DTOE <u>1</u> mit Diazomethan	89
5.3. $4 + 1 \longrightarrow 5$ Cycloadditionen	93
5.3.1. Umsetzung des DTOE <u>1</u> mit Trimethylphosphit und Triphenylphosphin	95
5.4. $4 + 2 \longrightarrow 6$ Cycloadditionen	96
5.4.1. Umsetzung des DTOE <u>1</u> mit Dimethylbutadien	99

	Seite
5.4.2. Umsetzung des DTOE <u>1</u> mit Cyclopentadien	101
5.4.3. Umsetzung des DTOE <u>1</u> mit Norbornen-5-dicarbonsäure-2,3-anhydrid	105
5.4.4. Umsetzung des DTOE <u>1</u> mit Norbornadien	106
5.4.5. Weitere Umsetzungsversuche des DTOE <u>1</u> als "Dien-komponente" mit Alkinen	111
5.4.6. Weitere Umsetzungsversuche von DTOE <u>1</u> mit Alkenen	113
6. Umsetzungen mit dem TDOE <u>2</u>	116
Zusammenfassung	119

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen	123
1. Dithiooxal-O-säuredimethylester <u>1</u>	124
2. Tetrathiooxalsäuredimethylester <u>2</u>	125
3. Diiminodithiooxal-S-säuredialkylester <u>3</u>	126
3.1. Diiminodithiooxal-S-säuredimethylester <u>3a</u>	127
3.2. Diiminodithiooxal-S-säurediäthylester <u>3b</u>	127
3.3. Diiminodithiooxal-S-säurediphenylester <u>3c</u>	128
4. 4,5-Bismethanthiol-1,3-dithiol-2-thion <u>5</u>	129
4.1. Gaschromatographische Untersuchung	130
5. Dithiooxal-S-säuredialkylester <u>8</u>	131
5.1. Dithiooxal-S-säuredimethylester <u>8a</u>	131
6. Thioessig-S-säurephenylester <u>10</u>	132

	Seite
7. Thiobenzoe-S-säuremethylester <u>11</u>	133
8. Thiobenzoe-S-säurephenylester <u>12</u>	134
9. 2-Aminoacetyl-2-hydroxy-1-iminoacetyl-2-methylthio-1-thioessigsäure-S-methylester <u>13</u>	135
10. N-Acetyl-diiminodithiooxal-S-säurediphenylester <u>14</u>	136
11. 1-Methylthio-1-pyrrolidino-1-pyrrolidino-thiocarbonyl-methylidinium-jodid <u>20</u>	137
12. 1,2-Diaethylthio-1,2-dipyrrolidino-aethylidinium-bistetrafluorborat <u>21</u>	138
13. 1,2-Dimethylthio-1,2-dipyrrolidino-aethylidinium-bisfluorsulfonat <u>22</u>	139
14. 2-Pyrrolidinothiocabonyl-dithioessigsäuremethylester <u>23</u>	140
15.1. 1,2-Dichlor-1,2-dimethylthioaethen <u>24a</u>	142
15.2. 1,2-Dichlor-1,2-diaethylthioaethen <u>24b</u>	142
16. 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-dimethanthioaethan <u>25a</u>	143
17. 1,1,1,2,2-Pentachlor-2-methylthioaethan <u>26</u>	144
18. Dimethylthioaethin <u>27</u>	145
19. Bi-1-chlor-1-methylthio-methan-S-thiuroniumyl-chlorid <u>29</u>	146
20. Dimethylamino-methylthio-methylenium-jodid <u>33</u>	147
21. Dimethyltrithiocarbonat <u>36</u>	148
22. Dimethylthio-1,3-dithiol-2-on <u>37</u>	149
23. Kalium-3-cyan-5-(1-carbamoyl-1-cyan-methyliden)-2-pyrrolinon-4-thiolat <u>39</u>	150
24. 3,4-Dimethylthio-2,5-thiophendicarbonitril <u>40</u>	151
25. Bis-(1,2-dimethoxy-dithiolen)-molybdän-cis-dicarbonyl <u>41a</u>	153

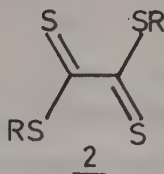
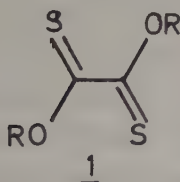
	Seite
26. Bis-1,2-dimethoxy-dithiolen-nickel <u>42</u>	154
27. Bi-(2-methoxy-3,3-diphenyl)-thiiranyl <u>43</u>	155
28. 2-Methoxy-2-methoxythiocarbonyl-3,3-diphenyl-thiiran <u>44</u>	156
29. 2-Diphenylmethyliden-2-methoxy-thioessig-O-säuremethylester <u>45</u>	157
30. 4,5-Dimethoxy-1,3-dithiolan-4,5-dithiocarbon-O-säuremethylester <u>46</u>	158
30.1. Isolierung der Zwischenprodukte <u>47</u> und <u>48</u>	159
31. 5,6-Dihydro-3,4-dimethyl-6-methoxy-6-methoxy-thiocarbonyl-2H-thiin <u>49</u>	160
32. 2,3,8-Trimethoxy-8-methoxythiocarbonyl-1,4,7-trithia-tricyclo [10.1 ^{6,9} .0 ^{5,10} .] -2-undecen <u>50</u>	161
33. 2,3-Dimethoxy-1,4-dithia-tricyclo [10.1 ^{6,9} .0 ^{5,10} .] -2-undecen-7,8-dicarbonssäureanhydrid <u>52</u>	162
34. 2,3,9,10-Tetramethoxy-1,4,8,11-tetrathia-tetra-cyclo [14.1.1 ^{6,13} .0 ^{7,12} .0 ^{5,14} .] -2,9-pentadecadien <u>53</u>	163
35. 4,5-Dimethoxy-2,3-thiophendicarbonssäure-dimethylester <u>54</u>	164
36. 2,3-Dimethoxy-5-phenyl-1,4-dithiin <u>55</u>	165
37. N,N'-Dicyclohexyldithiooxamid <u>56</u>	166
38. N,N'-Diisopropyldithiooxamid <u>57</u>	167
39. 5,6-Dihydro-2,3-bismethanthiol-5-phenyl-1,4-dithiin <u>58</u>	168
Literaturverzeichnis	169

Theoretischer Teil

I. Versuche zur Darstellung von Tetrathiooxalsäureestern

1. Einleitung

Obschon das chemische Verhalten von Oxalestern gut untersucht ist und Synthesen mit Oxalestern zu einer Reihe interessanter Verbindungen führen ¹⁾, ist bislang nur wenig über die Chemie der schwefelanalogen Oxalester bekannt, in denen der Schwefel in Form einer C=S-Bindung vorliegt.

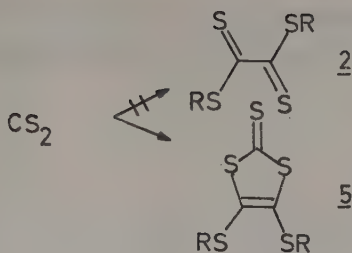


In der älteren Literatur findet man zwar Mitteilungen, die eine erfolgreiche Synthese der Verbindungen 1 und 2 glaubhaft machen wollen, es war jedoch HARTKE und HOPPE ²⁾ vorbehalten, die Dithionoxalsäuredialkylester 1 in einer bequemen Synthese mit guten Ausbeuten zugänglich zu machen.

HOPPE ³⁾ konnte im Zuge seiner Dissertation das Verhalten der Verbindungen 1 bezüglich ihrer Umsetzung mit Aminen weitgehend abklären. Versuche seinerseits, die zu den Tetrathiooxalestern 2 führen sollten, waren jedoch ohne Erfolg geblieben.

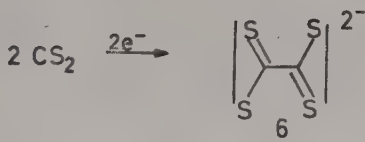
Eine vermeintliche Synthese von Tetrathiooxalestern (TTOE) ⁴⁾ ist meines Wissens bislang dreimal in der Literatur beschrieben worden.

+) Im folgenden verwandte Abkürzung



als Isotrithion bekannt. Diese Ergebnisse konnten inzwischen auch von anderer Seite bestätigt werden ^{8,40,41}).

HARTZLER ⁹⁾ will bei der Synthese von Tetrathiooxalatpolymeren das monomere Natriumtetrathiooxalat 6 durch Reduktion von Schwefelkohlenstoff mit Naphtalin-Natrium erhalten haben. Die Beweisführung ist allerdings recht zweifelhaft, da hierzu lediglich ein NMR-Spektrum des Methylierungsprodukts herangezogen wurde.



Dieses Ergebnis konnte, wie später gezeigt werden soll, eindeutig widerlegt werden.

Ein weiterer Darstellungsversuch, der im Reaktionsablauf nicht näher untersucht wurde, findet sich in der Dissertation von HOPPE ³⁾. Die Umsetzung der Dithionoxalester 1 mit Alkalihydrogensulfid bzw. mit Alkalimercaptiden, die

einer Verseifung respektive Umesterung gleichkämen, war erfolglos verlaufen. Es bildeten sich neben Polymeren nur die Alkoxythionessigester 1.



Trotz dieser ungünstigen Auspizien sollte es das Ziel der vorliegenden Arbeit sein, eine Synthese für TTOE zu finden. Darüberhinaus schien es lohnenswert zu sein, das chemische Verhalten der Systeme 1 und 2 weiter zu untersuchen.

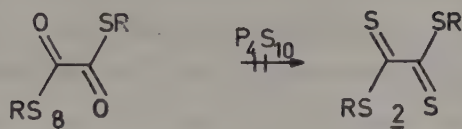
Die oben genannten Verbindungen haben nicht nur theoretisches Interesse gefunden ¹⁰⁾, sondern stellen auf organisch-chemischem Gebiet für die Synthese schwefelhaltiger Heterocyclen sowie für die Thioacylierungsreaktion reizvolle Ausgangsverbindungen dar.

Tetrathiooxalatpolymere werden als Vulkanisationsbeschleuniger von Kautschuk in der Technik verwendet ⁹⁾.

2. Versuche zur Synthese von TTOE durch Schwefelung von Dithioloxalestern

Neben der schon von HOPPE untersuchten Variante der Schwefelung von Thioloxalestern mit P_4S_{10} nach TREBAUL ¹¹⁾, wollte ich noch weitere Möglichkeiten untersuchen, um auf diesem besonders einfach anmutenden Wege zum TTOE zu ge-

langen. Die Dithioloxalester wurden nach der Vorschrift von TASKER ¹²⁾ hergestellt.



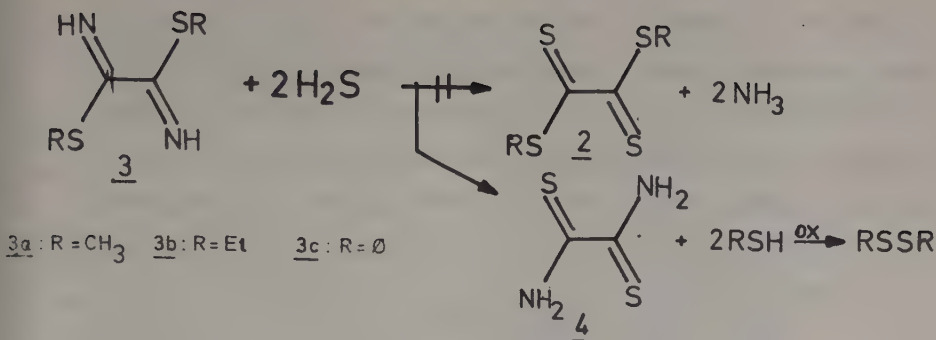
Wie TREBAUL an dem Beispiel des Dithiobenzoesäureäthylesters zeigen konnte, ist Xylol ein geeignetes Reaktionsmedium für die Schwefelung mit Phosphorpentasulfid. Daher kochte ich den Dithioloxalester 8 mit einem Überschuß von P_4S_{10} zehn Tage am Rückfluß. Obgleich die Reaktionsdauer dreimal länger war, als vom oben genannten Autor angegeben, ließen sich nach Entfernen des Xylols im Vakuum nur die Ausgangsverbindungen nachweisen. SLATER ¹³⁾ hatte schon früher Pyridin als Lösungsmittel vorgeschlagen, da Pyridin und Schwefelkohlenstoff die einzigen Lösungsmittel sind, in denen sich P_4S_{10} wenigstens teilweise löst. Führt man die oben beschriebene Reaktion in Pyridin durch, dann entstanden nach ca. zehnstündigem Kochen am Rückfluß braune Teere, die jeder Aufarbeitung widerstanden. Schon bei Raumtemperatur konnte nach kurzer Zeit eine Braunfärbung festgestellt werden. In diesem Fall ließ sich, neben nicht näher charakterisierten Polymeren, die Ausgangssubstanz isolieren.

SCHMIDT und LÜTTRINGHAUS ¹⁴⁾ setzten bei der Darstellung von Trithionen aus β -Ketoestern gleichfalls Phosphorpenta-

sulfid ein. Als geeignetes Lösungsmittel verwandten sie Schwefelkohlenstoff mit einem Zusatz von 10 % Schwefel. Da die Reaktionstemperatur durch den niedrigen Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffs begrenzt ist, führten sie die Reaktion im Autoklaven durch. Bei analogen Bedingungen konnte ich trotz Verlängerung der Reaktionsdauer auf vierundzwanzig Stunden und einer Erhöhung der Reaktionstemperatur von 120°C auf 180°C keine Umsetzung erreichen. Es ließen sich auch in diesem Fall nur die Edukte nachweisen.

3.1. Versuche zur Synthese des TTOE aus Diiminothiolo- xalestern

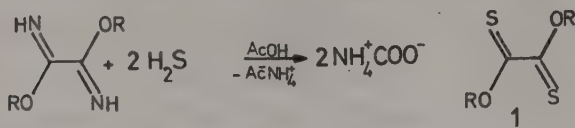
Nachdem sich die Angaben von SAKURADA ⁴⁾ als sehr zweifelhaft erwiesen hatten ^{3,6,7)}, galt es zu überprüfen, ob durch Variation der Bedingungen nicht doch eine Synthese auf diesem Wege möglich ist. Die Diiminodithioloxalester 3 wurden nach der Vorschrift von WOODBURN ⁷⁾ aus Dicyan und den entsprechenden Mercaptanen hergestellt. SAKURADAS Bedingungen (Äther; 0°C) führten wie erwartet, neben unterschiedlichen Mengen an Polymeren, zum Dithiooxamid 4 als Hauptprodukt. Der TTOE ließ sich im Reaktionsgemisch dünnschichtchromatographisch nicht nachweisen. Umsetzungen in Chloroform, THF bzw. Methanol als Lösungsmittel führten zum gleichen Ergebnis. In keinem Fall ergaben sich Hinweise auf das Entstehen von TTOE 2. Senkte man die Temperatur auf



-30° C so konnte neben Polymeren und wenig Dithiooxamid 4 hauptsächlich nichtumgesetztes Ausgangsmaterial 3 isoliert werden.

In einer systematischen Untersuchung versuchten REYNAUD und MOREAU ¹⁵⁾ die Ausbeuten an Thionestern bei der analogen Umsetzung von Iminoestern mit Schwefelwasserstoff zu verbessern. Dabei fanden sie heraus, daß ein Zusatz von Basen, wie Ammoniak, Triäthylamin oder Pyridin ausbeutesteigernd wirkt. Ich konnte allerdings weder bei der Verwendung stöchiometrischer Mengen von Pyridin, Triäthylamin oder Hünigscher Base in ätherischer Lösung bei 0° C, noch bei dem Einsatz von Pyridin als Lösungsmittel, das von den Autoren als besonders wirkungsvoll herausgestellt wird, ein positives Ergebnis erzielen. In basischem Milieu zersetzten sich die Iminoester, trotz vorheriger Sättigung des Lösungsmittels mit Schwefelwasserstoff, sehr rasch zu schwarzen Teeren, deren Bildung auf das Entstehen von Paracyan zurückzuführen ist. Bei dem Iminoester 3c ließ sich Diphenyldisulfid isolieren. Selbst eine Absenkung der Reaktionstemperatur auf -60° C konnte diese Zersetzung nicht verhindern.

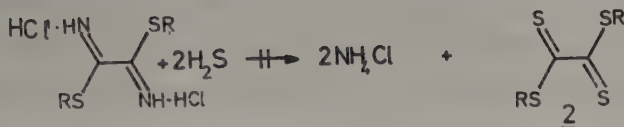
HARTKE und HOPPE ²⁾ konnten zeigen, daß bei der Verwendung stöchiometrischer Mengen an Essigsäure die entsprechenden Dithionoxalester in guter Ausbeute aus den Diiminoestern entstehen, da der austretende Ammoniak in Form von Ammoniumacetat abgefangen wird. Bei der Umsetzung des Diiminodithiol-



oxalesters 3a in saurem Milieu konnte ich jedoch weder durch Variation von Temperatur, Lösungsmittel noch Reaktionsdauer eine Bildung von TTOE erzielen. Gleichfalls negativ verliefen Versuche mit Zusätzen von Ameisensäure. Unter sauren Bedingungen erhielt ich in jedem Fall die Edukte zurück.

3.2. Versuche zur Synthese von TTOE aus Diiminodithioloxalester-hydrochloriden

RENSON und BIDAINE ¹⁶⁾ setzten Hydrochloride von Iminoestern in Pyridin mit Schwefelwasserstoff erfolgreich zu Thionestern um. Da es kürzlich gelungen ist die bislang als sehr hydrolyseempfindlich geltenden Salze in beständiger Form darzustellen ¹⁷⁾, griff ich diesen Syntheseweg erneut auf.



Allerdings konnte ich weder in Pyridin als Lösungsmittel noch unter den von H.R. HOFFMANN gewählten Bedingungen für den Tetrathioester der Adipinsäure andere Produkte als Dithiooxamid und Polymere nachweisen. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von HOPPE ³⁾.

3.3. Diskussion der Versuche 3.1. und 3.2.

Da weder HOPPE, FETKENHEUER noch WOODBURN über die Sulfhydrogenolyse von Diiminodithioloxalestern, bzw. deren Hydrochloriden, zu den von SAKURADA angeblich nach dieser Methode erhaltenen TTOE kamen, wurden alle weiteren Versuche auf diesem Weg abgebrochen. Gründe für das Scheitern sind schwer zu überblicken, da bislang keine mechanistischen Studien dieser Reaktion vorliegen und man deshalb auf Maßnahmen angewiesen ist.

Wie aus den Untersuchungen von JANSSEN und SANDSTRÖM ¹⁸⁾ folgt, ist die Resonanzenergie RE schwefelhaltiger Carbonsäurederivate vermutlich ein wesentlicher Stabilisierungsfaktor gegen die Oligomerisierung. Da jedoch die C=S-Doppelbindung eine nur geringfügig kleinere Bindungsenergie besitzt als zwei C-S-Einfachbindungen, (115 im Vergleich zu

zweimal 61.5 kcal/mol) können schon kleine Energiebeiträge die monomere Form stabilisieren bzw. destabilisieren. Die Tabelle 1 gibt die berechneten Resonanzenergien von schwefel-substituierten Estern wieder.

Struktur	Resonanzenergie	
	[0]	[kcal/mol]
$\text{R}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$	0,596	13,5
$\text{R}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{SR} \end{smallmatrix}$	0,243	5,5
$\text{R}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagup \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$	0,766	17,4
$\text{R}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagup \\ \text{SR} \end{smallmatrix}$	0,380	9,6
$\text{R}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagup \\ \text{NR}_2 \end{smallmatrix}$	1,107	25,1

Tabelle 1 : Resonanzenergien schwefelsubstituierter Ester und Amide. Entnommen aus Lit. 18)

Dabei ist überraschenderweise festzustellen, daß Thionester stärker resonanzstabilisiert sein sollen als Oxoester, eine Tatsache, die durch kinetische Untersuchungen der sauren Hydrolyse gestützt wird ¹⁹⁾. Es bleibt abzuwarten, ob die nach der einfachen ω -Technik gewonnenen Resonanzenergien einer Überprüfung durch semiempirische SCF-LCAO-Verfahren, wie MINDO oder CNDO standhalten. Für die oben beschriebenen Syntheseveruche ergibt sich jedoch die Konsequenz, daß bei einer Reaktion unter thermodynamischer Kontrolle hauptsächlich das Dithiooxamid 4 entstehen sollte.

Überträgt man das von REYNAUD und MOREAU ¹⁵⁾ für die Sulfhydrogenolyse von Iminoestern zu Thionestern postulierte Reaktionsschema (s. Abb.1) auf unseren Fall, so müßte durch den nucleophilen Angriff von SH^- bzw. H_2S ein für Additions-Eliminierungsreaktionen charakteristischer $\text{S}_\text{N}2_\text{t}$ -Übergangszustand erreicht werden. Eine Abspaltung der SR-Gruppe als Mercaptan, anstatt einer Eliminierung der Aminogruppe als Ammoniak ist verständlich, wenn man die Bindungsenergien ²⁰⁾ (Grundzustand) als grobe Näherung in Betracht zieht.

C - S	Bindung	65	kcal / mol
C - N	"	73	"
C - C	"	85	"
C - O	"	85,5	"

Beim Austritt der Mercapto-gruppe entstünde außerdem mit dem Dithiooxamid 4 das energetisch günstigere Produkt. Ein Zusammenwirken dieser Faktoren könnte als Erklärung dafür dienen, warum im Falle des TTOE die Bildung des Thioamids bevorzugt ist. In der Abbildung 1 wird dieser Sachverhalt noch einmal anschaulich zusammengefaßt.

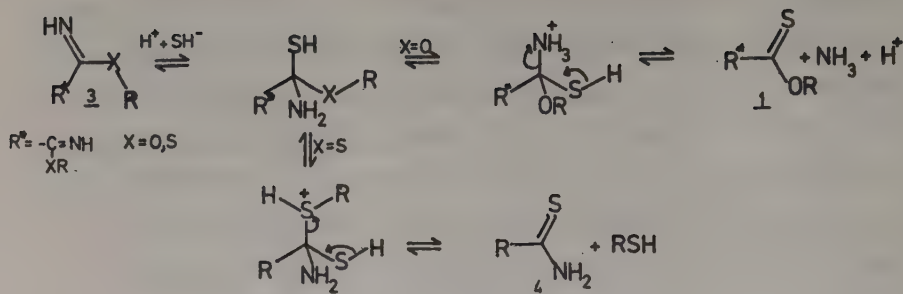
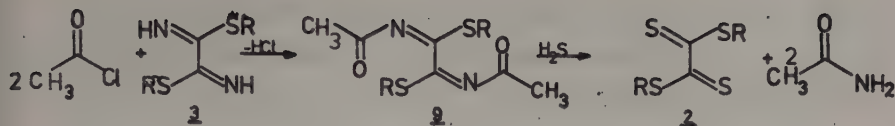


Abb. 1 : Hypothetische Reaktionswege bei der Sulfhydrogenolyse von Diiminooxal- bzw. Diiminodithioloxalestern

Somit ergibt sich die Schlußfolgerung, daß der zur Bildung des TTOE notwendige Austritt der Aminogruppe nur dann erreicht werden kann, wenn diese als Kation vorliegt oder in Form einer besonders günstigen Abgangsgruppe gebunden ist.

4. Versuche zur Synthese des TTOE über acylierte und sulfonylierte Diiminodithioloxalester

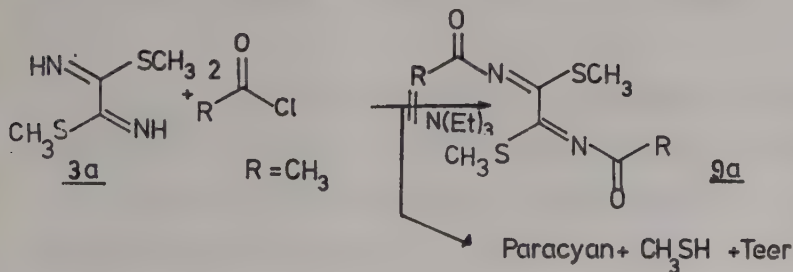
Über Acylierungen von Iminoverbindungen ist wenig bekannt ²¹⁾. Vertreter des Typs 2 sind bislang noch nicht beschrieben worden. Die Vermutung, daß die Diiminodithioloxalester 3 auf Grund ihrer Basizität ohne Zusatz von Hilfsbasen zu den Acylderivaten 2 reagieren könnten, erwies sich als irrig.



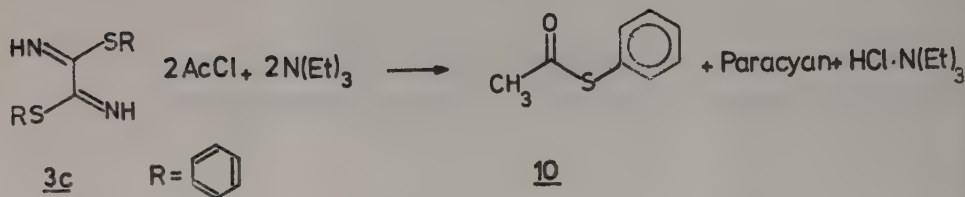
Andererseits war vorauszusehen, daß bei der Zugabe von Basen die Bildung von Paracyan als Konkurrenzreaktion auftreten sollte.

4.1. Acylierungsversuche mit Acetylchlorid

Setzte man die Verbindung 3a in Benzol mit Acetylchlorid unter Anwesenheit einer stöchiometrischen Menge von Triäthylamin als Base bei 0° C um, so fand keine Reaktion statt. Erwärmte man die Mischung ca. 30 Minuten auf dem siedenden Wasserbad, so trat eine Entwicklung von Mercaptan auf, verbunden mit Schwarzfärbung des Reaktionsansatzes. Die isolierten Teere, die auf die Bildung von Paracyan und Polymeren zurückgehen, wurden hier und im folgenden dünnschichtchromatographisch auf das Vorhandensein monomerer Produkte untersucht. Im Falle von 3a verliefen diese Bemühungen negativ.

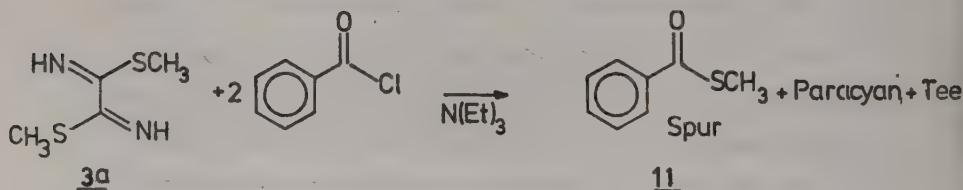


Setzte man den Ester 3c unter den gleichen Bedingungen um, dann trat eine ähnliche Reaktion ein, aus deren Ansatz 10 isoliert werden konnte.



4.2. Acylierungsversuche mit Benzoylchlorid

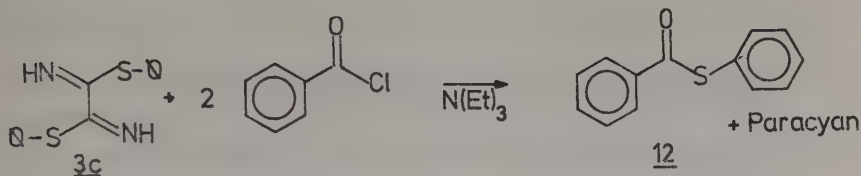
Verfuhr man in gleicher Weise wie im vorhergehenden Abschnitt 4.1. beschrieben und setzte als Acylierungsmittel Benzoylchlorid ein, dann konnte man die analogen Produkte isolieren.



Allerdings bedurfte es zur Reaktion etwas drastischerer Bedingungen. Erst nach zweistündigem Kochen auf dem Wasserbad kam es zur Verfärbung des Reaktionsansatzes und der Entwicklung von Methylmercaptan. Arbeitete man den Ansatz schon

nach 60 Minuten auf, so ließen sich nur die Ausgangssubstanzen zurückgewinnen.

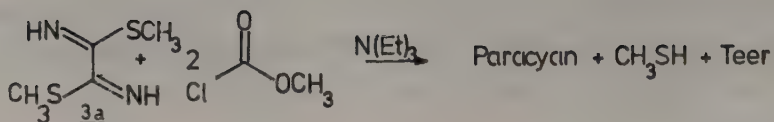
Die Verbindung 3c verhielt sich analog. Auch in diesem Falle entstand neben Paracyan der Thiolester 12 der Acylkomponente.



Die Bildung des Thiolesters 12 könnte entweder über einen direkten Angriff des Säurechlorids an der Mercaptogruppe oder mit N-Acylierung und anschließender Acylgruppenwanderung unter Abspaltung von Paracyan erklärt werden.

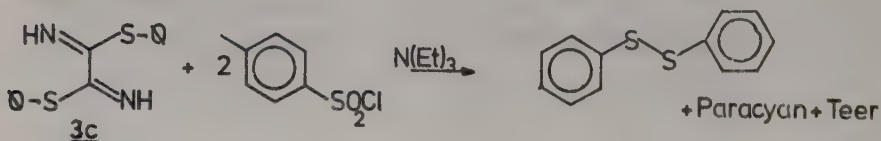
4.3. Acylierungsversuche mit Chlorameisensäuremethylester

Auch in diesem Falle zeigte es sich, daß ohne Zusatz von Base keine Reaktion stattfand; selbst nach 14tägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur konnten nur die Edukte nachgewiesen werden. Basenzusatz ohne Erwärmung führte ebenfalls zu keiner Reaktion. Nach 60minütigem Erwärmen auf dem Wasserbad trat wieder die unerwünschte Zersetzung in Mercaptan, Paracyan und Teer auf.



4.4. Sulfonylierung mit p-Toluolsulfonsäurechlorid

Diese Reaktion verlief ebenfalls unter Erwärmen auf dem Wasserbad, allerdings zeigten sich die entstandenen Teere völlig resistent gegenüber destillativen oder chromatographischen Trennungsversuchen. Im Falle des Diiminodithioloxalesters 3c ließ sich nur Diphenyldisulfid isolieren.



Die BARBERSCHEN Bedingungen (trockenes Aceton als Lösungsmittel und keine Hilfsbase) führten trotz zehntägigem Rühren bei Raumtemperatur zu keiner Reaktion.

4.5. Acylierungsversuche mit Acetanhydrid

Nachdem alle Versuche unter Basenzusatz als gescheitert zu betrachten waren, mußte nach anderen Möglichkeiten zur Acylierung von Diiminodithioloxalester gesucht werden, die

keine alkalischen Bedingungen erforderten. Hier bot sich die Acylierung mit Acetanhydrid an.

Erwärmte man die Verbindung 3a in einem Überschuß von Acetanhydrid eine Stunde auf dem siedenden Wasserbad, so kristallisierten nach zweitägigem Stehenlassen im Kühlschrank feine weiße Nadeln aus, denen auf Grund ihrer analytischen und spektroskopischen Daten die Struktur 13 zukommt. Wie aus Abb. 2 zu entnehmen ist, treten im entkoppelten ^{13}C -NMR ^{+) -Spektrum (CMR) sieben Signale auf, die auf Grund von Vergleichsdaten ²³⁾ in der angegebenen Weise zugeordnet werden können. Das Septett rührt vom Lösungsmittel d_6 -DMSO her. Im "gated"-entkoppelten Spektrum bleiben die Signale a, b, c, d Singulett, wie für quartäre Kohlenstoffatome zu erwarten, während die Signale e, f, g auf Grund der $J_{^{13}\text{CH}}$ Kopplung zu Quartetts aufspalten. Dabei zeigen die aus e und f resultierenden Quartetts eine $^1J_{^{13}\text{CH}}$ von 128 Hz, das aus g resultierende eine von 140 Hz. Die gefundenen Kopplungskonstanten sind in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten ²³⁾ und stützen die von mir getroffene Zuordnung. Trotz Trocknung des Acetanhydrids über wasserfreiem Natriumacetat, Arbeiten unter Reinststickstoff und Feuchtigkeitsausschluß, ließ sich nicht die gewünschte Verbindung 9 herstellen. Dies legt den Verdacht nahe, daß das nach dem Angriff des Acetanhydrids an der Imidoestergruppierung freiwerdende Acetation seinerseits als Nucleophil auftritt und das aktivierte Produkt angreift. In einer inter- oder intramolekularen "Umesterungsaktion" könnte sich das Produkt 13 bilden.}

^{+) Im folgenden verwandte Abkürzung}

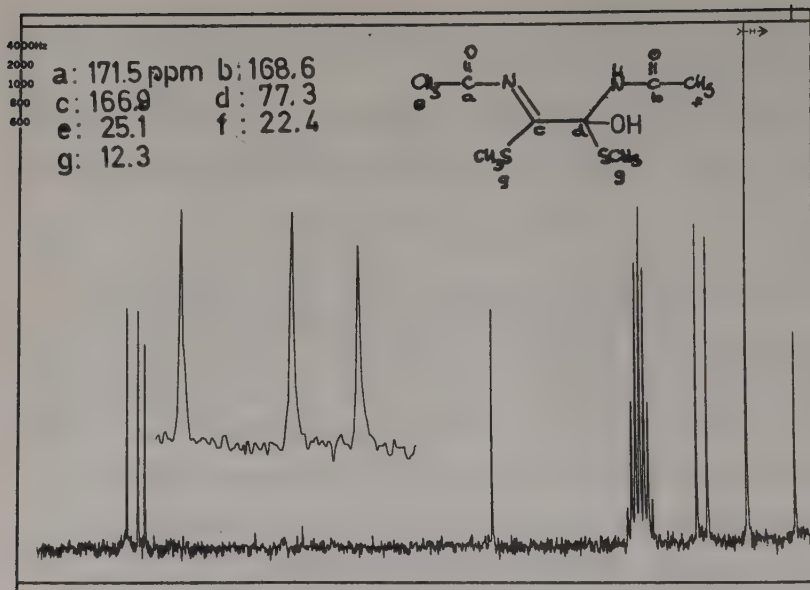
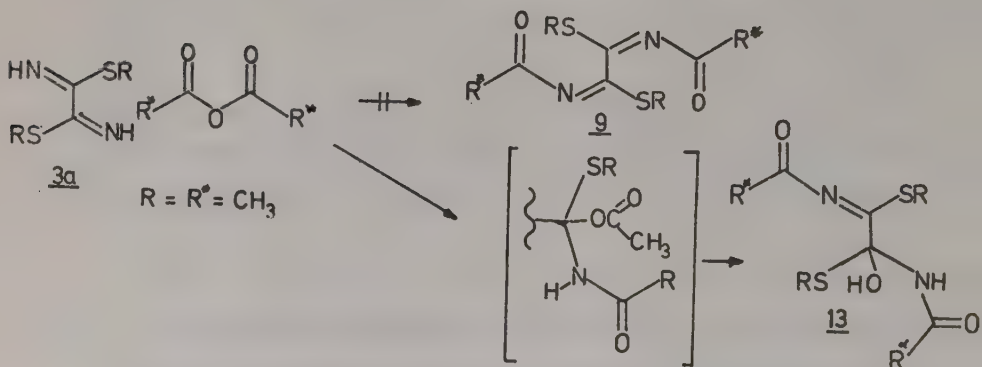
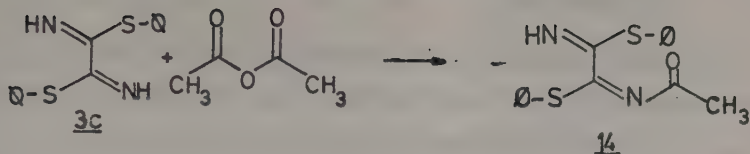


Abb. 2 : Entkoppeltes CMR-Spektrum der Verbindung 13
(d_6 -DMSO)

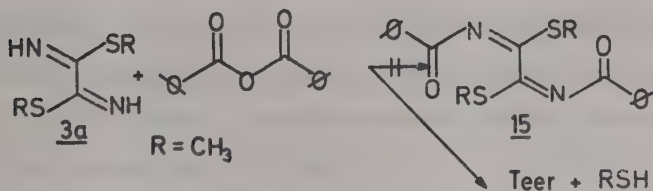


Die analoge Umsetzung mit dem Diiminodithioloalester 3c führte stets nur zur monoacylierten Verbindung 14. Eine Verschärfung der Bedingungen, durch längeres Kochen am Rückfluß, hatte nur die übliche Zersetzung zu Paracyan zur Folge.



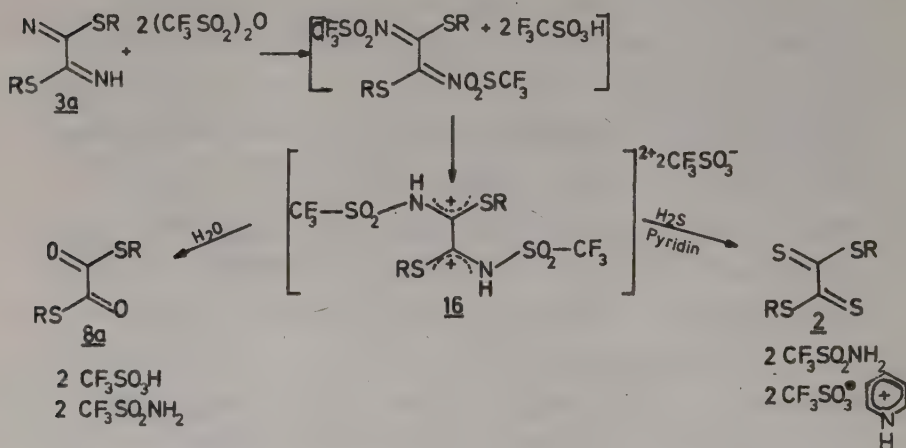
4.6. Acylierungsversuche mit Benzoesäureanhydrid

Da kürzlich eine neue Synthese von aliphatischen Thio-
ketonen unter Beteiligung von Benzoesäureanhydrid beschrie-
ben worden ist ²⁴⁾, versuchte ich die von ZIEGLER entwickelte
Methode auf die Diiminodithioloxalester zu übertragen. Ver-
setzte man eine Lösung von **3a** in Chloroform mit Benzoesäure-
anhydrid bei 0° C, so konnte keine Umsetzung festgestellt
werden. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad verfärbte sich der
Reaktionsansatz tiefschwarz unter Entwicklung von Methyl-
mercaptan. Der zurückbleibende Teer ließ sich nicht weiter
aufarbeiten. Leitete man in die oben beschriebene Lösung
in Art einer "Eintopfreaktion" Schwefelwasserstoff bei Raum-
temperatur ein, wie von ZIEGLER vorgeschlagen worden war,
so konnte weder spektroskopisch noch chromatographisch
ein Hinweis auf das Entstehen des TTOE gefunden werden.



4.7. Sulfonylierungsversuche mit Trifluormethansulfon-säureanhydrid

Das seit kurzem im Handel befindliche Trifluormethansulfon-säureanhydrid sollte wegen seiner großen Reaktivität ein geeignetes Sulfonylierungsmittel für Diiminodithioloxalester sein. Bei der weiteren Umsetzung mit Schwefelwasserstoff könnte sich das Trifluormethansulfonamid bilden, das eine bekanntermaßen günstige Abgangsgruppe darstellen dürfte.



Bei der Umsetzung von **3a** mit dem Trifluormethansulfonsäureanhydrid unter striktem Feuchtigkeitsausschluß bei 0°C konnte eine Umsetzung festgestellt werden. Das vermutlich entstehende Salz **16** ließ sich wegen seiner großen Hygroskopizität jedoch nicht isolieren. Beim Aufarbeitungsversuch erhielt ich nur das Hydrolyseprodukt, den Dithioloxalester **8a**. Verzichtete man

auf die Isolierung und fügte dem Reaktionsansatz bei -20°C unter Feuchtigkeitsausschluß trockenes Pyridin zu, um die Trifluormethansulfonsäure abzufangen, so konnte nach dem anschließenden Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in etwa 0.1 % Ausbeute der TTOE nachgewiesen werden. Das $^1\text{H-NMR- (NMR)}^+$ und das IR-Spektrum zeigten nach grober säulenchromatographischer Vortrennung die zu erwartenden Banden. Durch Dünnschichtchromatographie in verschiedenen Fließmitteln, zusammen mit einer auf anderem Wege hergestellten authentischen Vergleichssubstanz 2, konnte dieses Ergebnis weiter gesichert werden. Da ich zum Zeitpunkt der Durchführung dieses Experiments die unter Abschnitt 10. beschriebene Synthese schon entwickelt hatte, wurde auf eine Optimierung der Reaktion verzichtet. Jedoch sollte sich die Ausbeute bei der Wahl geeigneter Bedingungen noch erheblich steigern lassen. Von Interesse wären auch Versuche der Sulfonylierung mit dem etwas weniger reaktiven Methansulfonsäureanhydrid.

5. Versuche zur Synthese des TTOE über 1,2-Dialkanthiol-1,2-dipyrrolidino-aethylidinium Salze

Die in den Abschnitten 3. und 4. gemachten Erfahrungen zeigen, daß die Hauptschwierigkeit einer Synthese des TTOE auf dem Weg über eine Sulfhydrogenolyse von Diiminodithiooxalestern die Abspaltung der Aminofunktion aus einem hypothetisch möglichen $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{t}}$ - Intermediat sein dürfte. Durch

+) Im folgenden verwandte Abkürzung

Einbau der Aminofunktion in eine günstigere Abgangsgruppe als NH_3 könnte man einerseits eine Labilisierung der C-N-Bindung erreichen und andererseits einen erneuten Angriff von NH_3 auf den gebildeten TEOE verhindern.

Beispiele für eine Variante dieses Konzepts finden sich in der Literatur. STÄGLICH, THIMM und VOSS ²⁵⁾ synthetisierten kürzlich thiosubstituierte Oxalester des Typs 17 und 18 auf diesem Wege, der erstmals von PEAK und STANSFIELD ²⁶⁾ zur Darstellung von Dithioestern beschrieben wurde.

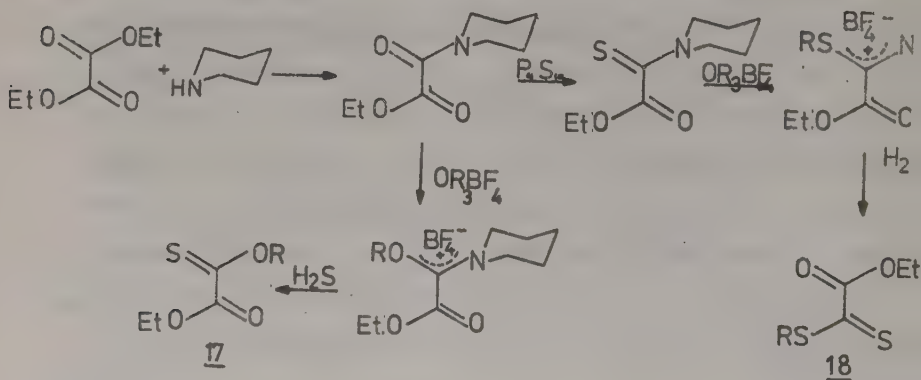


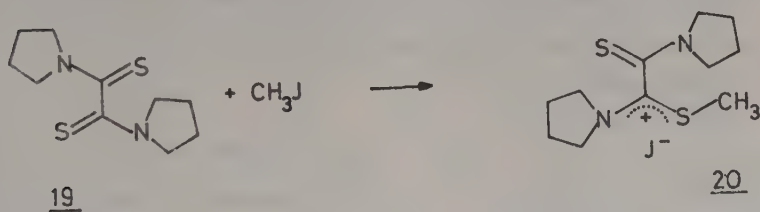
Abb. 3 : Synthese thiosubstituierter Oxalester nach STÄGLICH ²⁵⁾

Dabei wurden Säureamide bzw. Thioamide mit Hilfe der von MEERWEIN ²⁷⁾ entdeckten Trialkyloxonium-tetrafluoroborate alkyliert und die entstandenen Salze in Äthanol mit Schwefelwasserstoff gespalten, wobei die Thion- und Dithioester, wenn auch nur in mäßiger Ausbeute, entstanden. Da die zu einer Synthese des TEOE notwendigen Dithioamide der Oxalsäure

durch die Arbeit von HOPPE ³⁾ bekannt waren, sollte das Problem auf diesem Wege einer Lösung zugeführt werden.

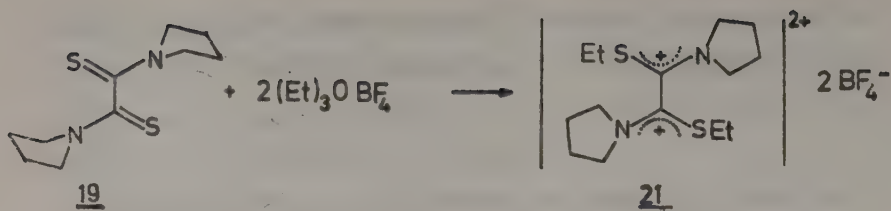
5.1. Alkylierung des Dithiooxamids 19 mit Methyljodid

Kocht man die Verbindung 19 in einem Überschuß von Methyljodid am Rückfluß, so bildet sich das Produkt 20 in hoher Ausbeute. Dieses Salz ließ sich durch erneutes Suspendieren in Methyljodid und 24stündigem Kochen unter Rückfluß nicht weiter methylieren.



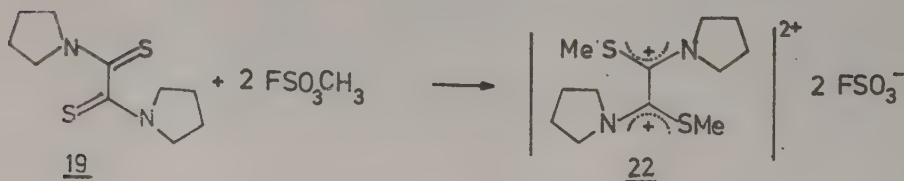
5.2. Alkylierung des Dithiooxamids 19 mit Triäthyl- oxonium-tetrafluoroborat

Da die Potenz des Methyljodids bei Alkylierungen nicht allzu groß ist, versuchte ich das Triäthyl-oxonium-tetrafluoroborat als Alkylierungsmittel einzusetzen. Suspendiert man 19 unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß in trockenem Methylenchlorid und gibt eine Lösung des Oxoniumsalzes zu, so gelangt man nach 3stündigem Kochen am Rückfluß zum gewünschten dialkylierten Dithiooxamid 21.



5.3. Alkylierung des Dithiooxamids 19 mit Fluorsulfonsäuremethylester

Behandelt man die Verbindung 19 unter analogen Bedingungen mit Fluorsulfonsäuremethylester, so bildet sich in quantitativer Ausbeute das 1,2-Bismethanthiol-1,2-dipyrrolidino-äthylenium-bisfluorosulfonat 22.



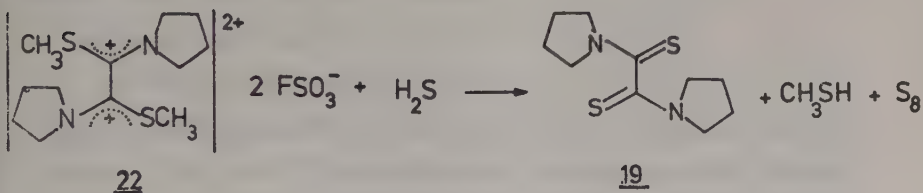
5.4. Sulphydrogenolyse des 1,2-Bismethanthiol-1,2-dipyrrolidino-äthylidinium-bisfluorosulfonats 22

Das Problem, das sich hier als erstes stellte, war ein für das Salz 22 geeignetes Lösungsmittel zu finden. Das Fluorosulfonat 22 löst sich nur in DMSO und Wasser; beides schienen jedoch wenig geeignete Reaktionsmedien für Umsetzun-

gen mit Schwefelwasserstoff zu sein. Aus diesem Grunde untersuchte ich die Lösungsmittelabhängigkeit der Umsetzung von 22 mit Schwefelwasserstoff.

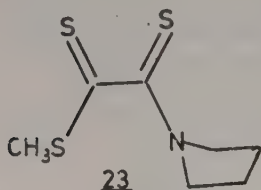
Suspendierte man 22 in Petroläther, Benzol, THF, Äther, Dioxan, Methylenchlorid, Chloroform oder Äthanol und leitete jeweils H_2S ein, so trat in keinem Lösungsmittel, unbeschadet einer Variation der Temperatur ($+20^\circ$ bis -80° C) oder der Zeit, eine Umsetzung mit Schwefelwasserstoff ein.

Führte man die Reaktion in Äthanol oder Methanol durch und setzte zur Erhöhung der Löslichkeit etwas DMSO zu, so bildete sich neben Schwefel der Geruch nach Mercaptan. Im Reaktionsansatz ließ sich das Dithiooxamid 19 nachweisen.



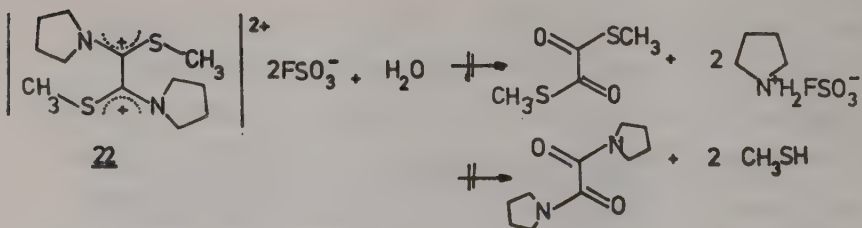
Zum gleichen Ergebnis kam man, wenn Pyridin oder DMSO als Lösungsmittel eingesetzt wurden. Dies legte den Verdacht nahe, daß es sich hierbei um eine basekatalysierte Reaktion handelt, deren mutmaßlicher Ablauf im Abschnitt 5.6. diskutiert wird. Der Zusatz von DMSO, Hünigscher Base, Triäthylamin oder äthanolischer KOH in THF, Dioxan, Äther oder Äthanol brachten stets die oben beschriebene Umsetzung zu 19 in Gang.

Eine genauere chromatographische Untersuchung des Reaktionsansatzes mit Methanol als Lösungsmittel und Pyridin als Hilfsbase zeigte jedoch, daß das Dithiooxamid 19 nicht als einziges Produkt entstanden war, obgleich sich ca. 90 % d.Th. isolieren ließen. In etwa 1 % Ausbeute konnte das bislang noch nicht beschriebene Trithiooxamid 23 gewonnen werden. Es ergaben sich hier wie in allen anderen Versuchsansätzen allerdings weder spektroskopische noch chromatographische Hinweise auf die Bildung des TTOE.



Löste man die Verbindung 22 in Wasser, so konnte entgegen meiner Erwartung nach 48 h noch keinerlei Hydrolyse zum Thiolester oder Oxamid NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Selbst nach Einleitung

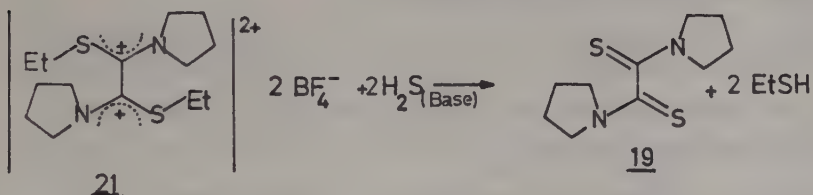
von Schwefelwasserstoff in eine wäßrige Lösung des Salzes 22 ließ sich dies unzersetzt wiedergewinnen.



Versuche, die Reaktion mit Eisessig, Perchlorsäure oder Tetrafluorborsäure in wasserfreiem Medium zu katalysieren, blieben erwartungsgemäß ohne Erfolg.

5.5. Sulphydrogenolyse des 1,2-Bisäthanthiol-1,2-dipyrrolidino-aethylidiniumbistetrafluoroborat 21

Um den Mechanismus dieser Reaktion noch etwas näher zu studieren und um etwaige Effekte durch das Anion auszuschließen, wurde die Verbindung 21 in analoger Weise wie das im vorhergehenden Abschnitt 5.4. beschriebene Salz 22 behandelt. Auch in diesem Falle reagierte 21 zu dem Dithiooxamid 19 in fast quantitativer Ausbeute.



Das entstehende weniger flüchtige Äthanthiol konnte ich in diesem Falle sowohl NMR-spektroskopisch wie auch mit Hilfe der Gaschromatographie nachweisen. Hierzu bediente ich mich des "head-space"-Verfahrens, um langwierigen Trennproblemen aus dem Wege zu gehen. Unmittelbar nach dem Durchleiten von H_2S durch eine methanolische Lösung der Verbindung 21 bei 0°C , wurde das Reaktionsgefäß mit einem Durchstichstopfen fest verschlossen und nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur mittels einer Einmalspritze 1 ml der, über dem Reaktionsansatz vorhandenen Gasphase, direkt in den Gaschromatographen eingespritzt. An Hand von Vergleichschromatogrammen konnte sichergestellt werden, daß sich bei dieser Umsetzung Äthanthiol bildet. Die Versuchsergebnisse verschiedener Ansätze faßt die nachfolgende Tabelle zusammen.

Umsetzung	Base	Lösungsmittel	NMR	GC
<u>21</u> + H ₂ S	Hünig	d ₄ -Methanol	Äthanthiol	Äthanthiol
<u>21</u> -	Na ₂ S	D ₂ O	Äthanthiol	Äthanthiol
<u>21</u> -	NaOD	D ₂ O	Äthanol	Äthanol
<u>21</u> -	Hünig	D ₂ O	Äthanol	Äthanol

Abb. 4 : Tabellarische Zusammenfassung der Umsetzungen von H₂S mit Verbindung 21

Zur Lösung des Salzes 21 in D₂O gab ich zwei Tropfen Hünigsche Base und nahm im Verlauf von dreißig Minuten alle fünf Minuten ein NMR-Spektrum auf.

Wie der Abbildung 5 zu entnehmen ist, verkleinern sich die Multipletts der Ausgangsverbindung 21 bei 4,2 ppm und 2,4 ppm sowie das Quartett bei 3,4 ppm zu Gunsten eines neuen Quartetts bei 3,8 ppm. Mit Hilfe von Vergleichssubstanz konnte gezeigt werden, daß die Lage dieser Signalgruppe mit Äthanol identisch ist. Weiter konnte auf diesem Wege ausgeschlossen werden, daß sich Äthanthiol oder Oxaldipyrrolidid bilden. Die Multipletts bei 1,8 ppm und 4,2 ppm kommen der Verbindung 19 zu.

Auf Grund der oben beschriebenen Untersuchungen muß angenommen werden, daß Äthanol neben Dithiooxaldipyrrolidid 19 als Hauptprodukte dieser Reaktion auftreten.

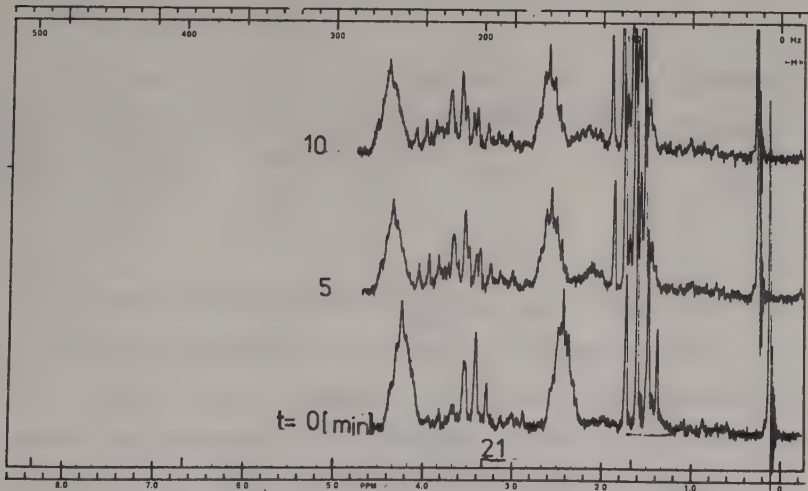
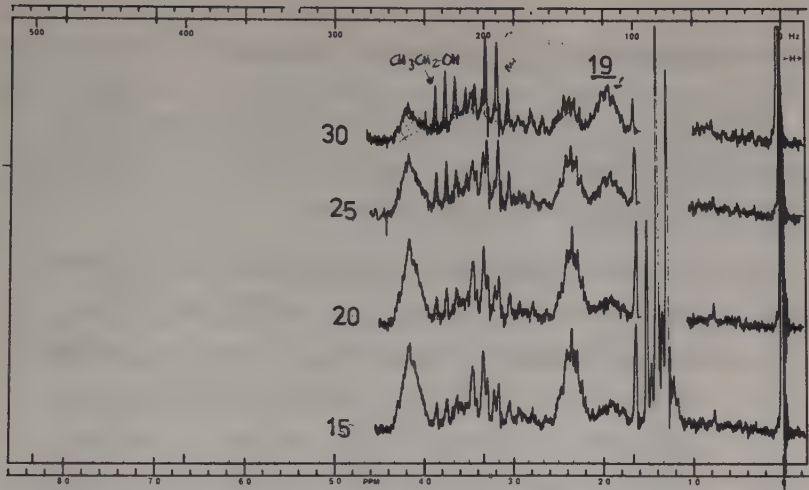
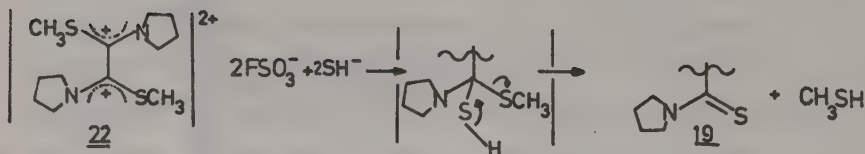


Abb. 5 : Zeitliche Verfolgung der Reaktion von 21 mit D_2O und Hünigscher Base mittels NMR

5.6. Diskussion der Versuche 5.4. und 5.5.

Sieht man von der in geringer Ausbeute ablaufenden Bildung des Trithiooxamids 23 ab, so sind für die Hauptreaktion zwei mögliche Mechanismen zu diskutieren.

- a.) In einem vorgelagerten Gleichgewicht wird mittels einer Base die Konzentration an SH^- oder OH^- so weit erhöht, daß durch einen nucleophilen Angriff am zentralen C-Atom ein orthoesterähnliches Zwischenprodukt entstehen kann. Aus diesem Zwischenprodukt wird das Mercaptan im Sinne einer Additions-Eliminierungs-Reaktion abgespalten.



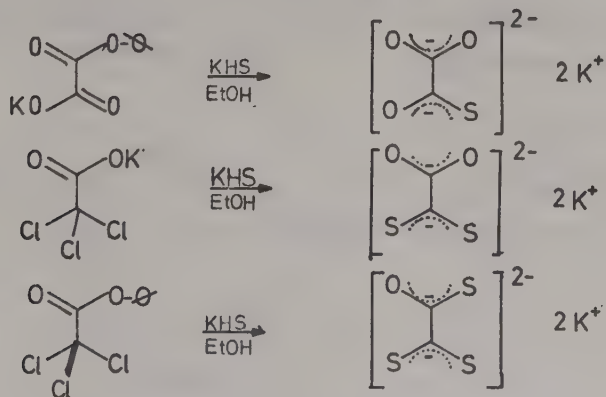
- b.) Der Angriff des Nucleophils SH^- oder OH^- erfolgt nicht am zentralen C-Atom, sondern an der S-Alkyl-Gruppe. In diesem Falle sollten sich die Salze 21 und 22 wie "Alkylierungsmittel" verhalten. Als Triebkraft für diese Reaktion käme der hohe Zuwachs an Resonanzenergie (vgl. Abschnitt 3.3.) für 19 in Frage.

Zwischen diesen beiden Mechanismen ließe sich mit Hilfe von ^{34}S -isotopenmarkiertem Schwefelwasserstoff leicht eine eindeutige Entscheidung treffen, da im Falle b.) kein markierter

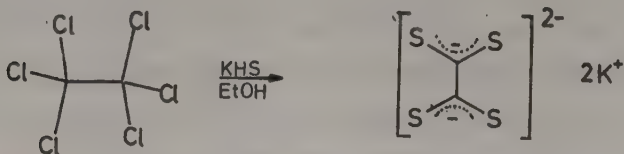
Schwefel im Dithiooxamid 19 eingebaut werden dürfte. Gegen den Mechanismus a.) spricht, daß bei der Umsetzung mit NaOD bzw. D₂O mit Hünigscher Base Äthanol und Dithiooxamid 19 gebildet wurde, während man bei einem analogen mechanistischen Verlauf im Falle von a.) die Bildung von Äthanthiol und Oxalsäuredipyrrolidid erwarten sollte. Somit erscheint der Mechanismus b.) als der wahrscheinlichere, zumal durch Betrachtungen am Modell eine starke sterische Abschirmung des zentralen C-Atoms offensichtlich wird.

6. Versuche zur Synthese des TTOE über halogenierte Dialkanthiol-Äthane

Eine elegante Methode, Thioderivate des Oxalat-Anions herzustellen wurde von STORK und MATTES ¹⁰⁾ erst kürzlich publiziert.

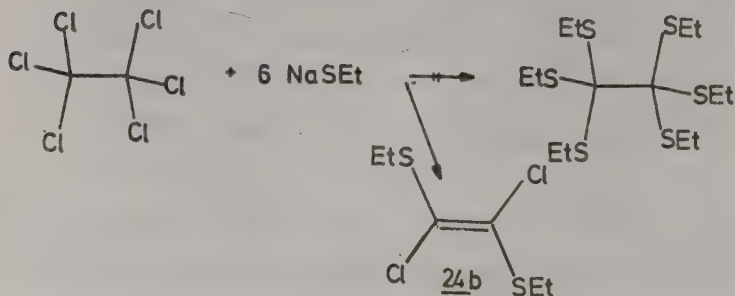


Versuche unsererseits, nach dem oben skizzierten Verfahren über Hexachloräthan das Dinatriumsalz des TEOE zu erhalten, verliefen erfolglos.

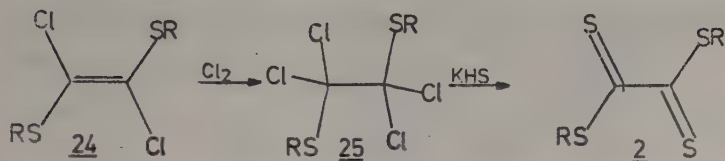


Es entstanden bei mehreren Ansätzen unter verschiedenen Bedingungen stets braune Teere, die nach Methylierung mit Methyljodid bzw. Fluorsulfonsäuremethylester keinen Anhaltspunkt für das Vorhandensein des TEOE boten.

In diesem Zusammenhang stießen wir auf die Arbeiten von CLAEISSON ²⁸⁾, der eine Darstellungsmethode für Orthothiooxalsäurehexaalkylester, ausgehend von Hexachloräthan und Natriumäthylmercaptid, beschreibt. Wie BAGANZ und KRUEGER ²⁹⁾ jedoch nachweisen konnten, entsteht hierbei nicht der Orthoester, sondern das 1,2-Dichlor-1,2-bisaethanthiol-äthen 24b und Diäthyldisulfid.

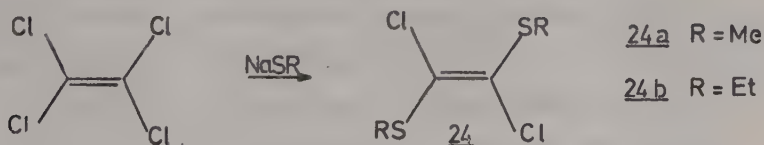


Das aus dieser Verbindung erhaltliche 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-bisäthanthiol-äthan 25b erschien uns als eine geeignete Ausgangsverbindung, den TEOE durch eine Umsetzung von 25b mit Alkalihydrogensulfiden herzustellen.



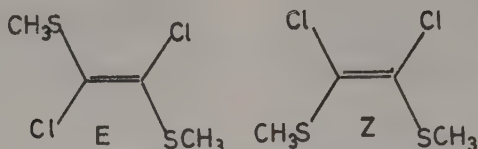
6.1. Darstellung von 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-bisalkan-thioläthanen

In Anlehnung an die Vorschrift von BAGANZ und KRUEGER ²⁹⁾ stellte ich zunächst die Verbindungen 24a und 24b her. Das 1,2-Dichlor-bisäthanthiol-äthen 24b wurde erstmalig von BAGANZ und TRIEBSCHE ³⁰⁾ beschrieben, die Verbindung 24a war auf anderem Wege ³¹⁾ angefallen. Über die Stereochemie beider liegen noch keine Untersuchungen vor.



6.1.1. Die Stereochemie der Verbindung 24a

Das 1,2-Dichlor-1,2-bismethanthiol-äthen 24a, sowie 24b, kann in zwei geometrischen Isomeren E und Z bzw. in einer Mischung beider auftreten.



Eine Abklärung dieses stereochemischen Problems erforderte den Einsatz der CMR-Spektroskopie, da sich an Hand des NMR-Spektrums (Singulett = 2,4 ppm) keine Zuordnung treffen ließ. Das entkoppelte CMR-Spektrum zeigt nur drei der bei einem Isomerengemisch zu erwartenden vier Signale. Dies ist auf eine zufällige Äquivalenz der sp^2 -hybridisierten C-Atome zurückzuführen, die in der nur geringfügig unterschiedlichen chemischen Umgebung der zentralen Kohlenstoffatome in der E- bzw. Z-Form begründet liegt. Das bei tiefstem Feld

($\delta = 127,3$ ppm, C = C) auftretende Resonanzsignal läßt sich wegen seiner chemischen Verschiebung und der $^3\text{J}_{13\text{CH}}$ -Kopplung von 3,5 Hz als sp^2 -hybridisiertes C-Atom ansprechen. Die ungleich großen Signale bei $\delta = 17,8$ und $\delta = 17,5$ ppm sind für SCH_3 -Gruppen charakteristisch und weisen eine $^1\text{J}_{13\text{CH}}$ -Kopplung von 141.5 Hz auf. Die Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen sind in guter Übereinstimmung mit Erfahrungswerten ²³⁾. Auf Grund dieses Spektrums muß also davon ausgegangen werden, daß ein Isomerengemisch vor-

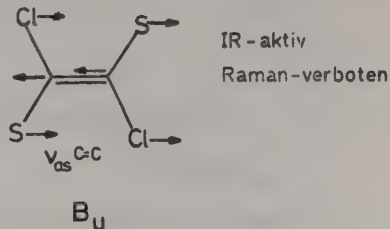
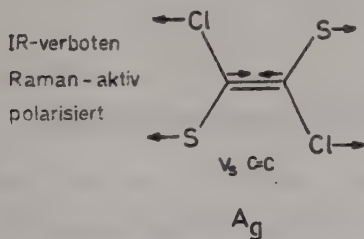
liegt, wobei die eine Form zu etwa 85 % auftritt, während von der anderen nur 15 % vorhanden sind. Eine Entscheidung welche Form im Überschuß vorliegt, läßt sich mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie treffen. Für die 14 Atome der Verbindung 24a sind 36 Normalschwingungen zu erwarten. Das E Isomer gehört der Punktgruppe C_{2h} an, die irreduziblen Darstellungen sind:

$$\Gamma = 12 A_g + 7 A_u + 6 B_g + 11 B_u$$

Hieraus folgt, daß je 18 Schwingungen ($7 A_u + 11 B_u$) IR- oder Raman-aktiv ($12 A_g + 6 B_g$) sein müssen. Bedauerlicherweise treten sowohl im IR- wie auch im Raman-Spektrum nur 12 Banden auf, so daß eine vollständige Zuordnung der Schwingungen nicht möglich ist.

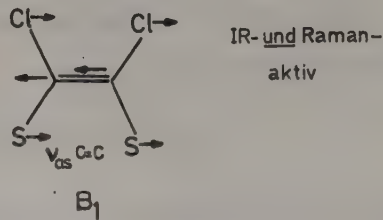
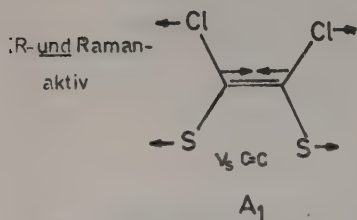
Aus diesem Grunde möchte ich mich im folgenden nur auf die Betrachtung der C=C-Bindung beschränken.

Die C=C-Bindung des E-Isomers sollte zwei Valenzschwingungen der Symmetrierassen A_g bzw. B_u zeigen.



Wegen des Inversionszentrums gilt das Alternativverbot, d.h. die Schwingung ist entweder im IR- oder im Ramanspektrum, nicht jedoch in beiden zu beobachten. Für das Z-Isomer, das

der Punktgruppe C_{2v} zuzuordnen ist, kommt man für die C=C-Doppelbindung zu Valenzschwingungen der Symmetrierassen A_1 und B_1 , die beide sowohl IR-, als auch Raman-aktiv sein sollten.



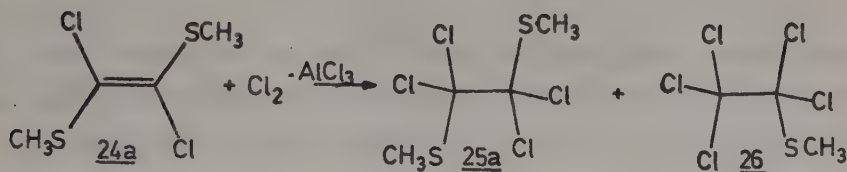
Das Raman-Spektrum zeigt im interessierenden Bereich eine starke Bande bei 1525 cm^{-1} , die deutlich polarisiert ist. Im Infrarot-Spektrum ist lediglich eine sehr schwache Bande bei 1517 cm^{-1} zu beobachten.

Diese Befunde legen den Schluß nahe, dem Isomer, das in etwa 85 % Ausbeute vorhanden ist, die E-Konfiguration zuzuordnen.

6.1.2. Die Chlorierung der 1,2-Dichlor-1,2-bisalkanthiol-äthene

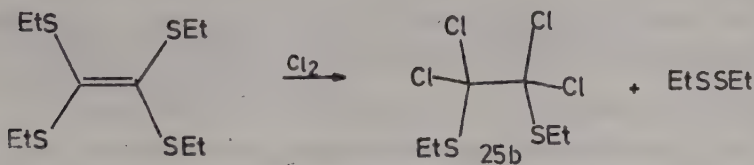
Versuche, die Verbindungen 24a und 24b durch Einleiten von Chlor bei 0° C direkt zu chlorieren, blieben erfolglos. Die Einwirkung von Brom führte zu Gemischen von Additions- und Substitutionsprodukten, die destillativ nicht trennbar waren. Bei der Zugabe von AlCl_3 als Katalysator der Chlorie-

rungsreaktion von 24a konnte zwar das 1,1,2,2-Tetrachlorbismethanthiol-äthan 25a erhalten werden, dieses Ergebnis ließ sich jedoch nur schlecht reproduzieren.

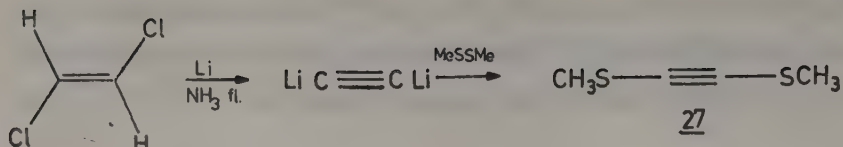


Meist trat als Hauptprodukt das 1,1,1,2,2-Pentachlor-2-methanthiol-äthan 26 neben Spuren von Hexachloräthan auf. Eine Steuerung dieser Chlorierungsreaktion zum Tetrachlorprodukt 25a ließ sich nicht erreichen.

Die Verbindung 25b stellte ich nach der Vorschrift von BAGANZ und KRUEGER ²⁹⁾, ausgehend von dem Tetrakisäthanthioläthen, her.



Wegen der oben erwähnten Schwierigkeiten zur Darstellung der Verbindung 25a, wählte ich, in Anlehnung an Lit. ³⁰⁾, den Weg über das bislang noch nicht beschriebene Bismethanthioläthin. Wie NOOI und ARENS ³²⁾ zeigen konnten, lassen sich Disulfide leicht äthinylieren und so gelangte ich auf dem unten skizzierten Weg zur Verbindung 27.



Ihre Struktur wird durch die analytischen und spektralen Daten gestützt. Im CMR-Spektrum findet man zwei Resonanzlinien, die bei 86.5 ppm ($\text{C} \equiv \text{C}$) und 20.2 ppm (SCH_3) auftreten. Die Kopplungskonstanten $^3J_{\text{CH}} = 3.1 \text{ Hz}$ und $^1J_{\text{CH}} = 141.7 \text{ Hz}$ der im gated-entkoppelten Spektrum auftretenden Quartetts und die chemischen Verschiebungen liegen im erwarteten Bereich ²³⁾. Im Ramanspektrum erscheint die symmetrische Valenzschwingung der $\text{C} \equiv \text{C}$ -Bindung, die der Symmetrierasse g^{++} angehört, bei 2048 cm^{-1} .

Die Verbindung 27 konnte problemlos chloriert werden und das Produkt 25a entstand in nahezu quantitativer Ausbeute. Die Struktur des 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-bismethanthioläthan 25a ist durch die analytischen und spektralen Daten gesichert. Im Massenspektrum findet man für den m^+ -peak das charakteristische Isotopenmuster von 4 Chloratomen. Die Abbildung 6 gibt das Zerfallschema der Verbindung 25a wieder.

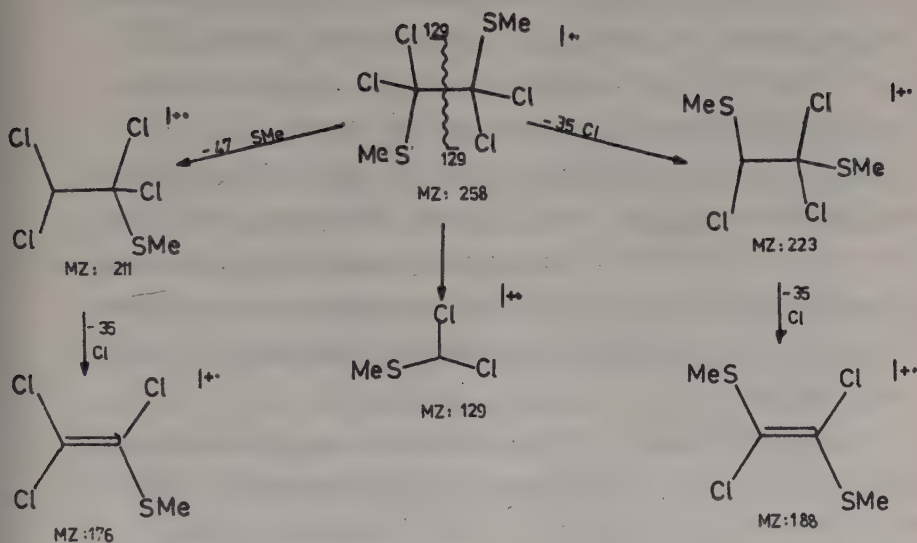
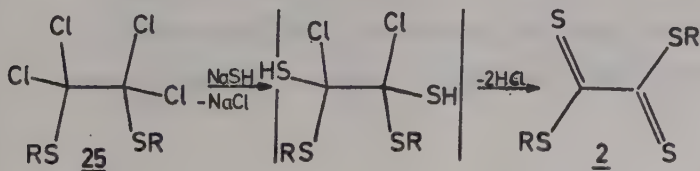


Abb. 6 : Massenspektrometrisches Zerfallsschema der Verbindung 25a (70 eV)

6.2. Versuche zur Schwefelung von 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-bisalkanthiol-äthanen

Als Arbeitshypothese bei den Versuchen zur Schwefelung von 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-bisalkanthiol-äthanen 25 hatten wir angenommen, daß es möglich sein sollte, die Halogenatome durch SH-Gruppen zu ersetzen, um so über eine "Thiolzwischenstufe" zu den gesuchten Verbindungen 2 zu gelangen.



Es gibt eine Reihe klassischer Methoden, mit Hilfe derer man Alkylhalogenide zu Alkanthiolen umsetzen kann. WARDELL³³⁾ unterscheidet zwei prinzipielle Verfahren, die auf direktem oder indirektem Wege zu den Alkanthiolen führen.

Bei den "direkten" Verfahren wird das Alkylhalogenid direkt mit Schwefelwasserstoff, mit H_2S unter Mitwirkung einer Hilfsbase, oder mit Alkalihydrosulfiden umgesetzt. Der Nachteil dieser Methode liegt darin, daß oft unerwünschte Nebenprodukte (wie Sulfide und Polymere) oder Oxidationsprodukte (wie Disulfide) auftreten.

Bei den "indirekten" Verfahren wird ein schwefelhaltiges Nucleophil, wie z.B. Thioharnstoff, Kaliumxanthogenat oder Thiosulfat mit dem entsprechenden Alkylhalogenid umgesetzt und das Substitutionsprodukt anschließend hydrolysiert. Diese Prozedur hat den Vorteil größerer Selektivität, da mildere Reaktionsbedingungen angewandt werden können. Als Hauptschwierigkeit war jedoch vorzusehen, daß die Bildung geeignet substituierter Ausgangsprodukte aus sterischen Gründen nicht leicht vonstatten gehen würde.

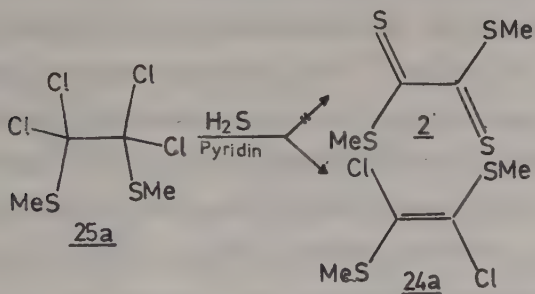
6.2.1. Die direkte Substitutionsmethode mit Hydrosulfiden

Versuche, die Verbindungen 25 in einer Lösung von Chloroform, THF, Diglyme oder Methanol mit gasförmigem Schwefelwasserstoff direkt umzusetzen, schlugen fehl. In keinem der Lösungsmittel konnte trotz Änderung von Zeit und Temperatur eine Umsetzung festgestellt werden. Selbst dem Versuch, die

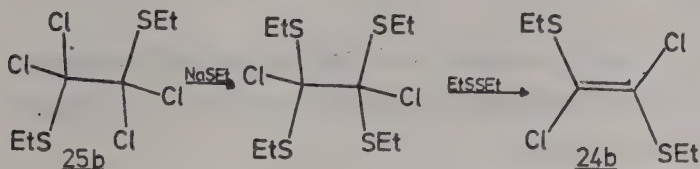
Verbindung 25b im Autoklaven mit flüssigem H_2S zur Reaktion zu bringen, war kein Erfolg beschieden; auch hier wurde die Ausgangsverbindung unzersetzt wiedergewonnen.

Nach Zusatz von Triäthylamin, Hünigscher Base oder Pyridin zu der Lösung von 25b in Chloroform und anschließendem Einleiten von Schwefelwasserstoff bei $20^\circ C$ konnte gleichfalls keine Reaktion verzeichnet werden.

Bei der Durchführung der oben beschriebenen Reaktion von 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-bismethanthiol-äthan 25a in Pyridin mit ca. 200 ml flüssigem Schwefelwasserstoff im Autoklaven bei $100^\circ C$ erfolgte eine Umsetzung. Es bildete sich allerdings nicht der erwartete TTOE 2, sondern die Verbindung 24a.



Diese basenkatalysierte Reaktion ist in anderem Zusammenhang von BAGANZ und KRUEGER ²⁹⁾ bei der Umsetzung von 25b mit Natriummercaptid beobachtet und wie folgt interpretiert worden.

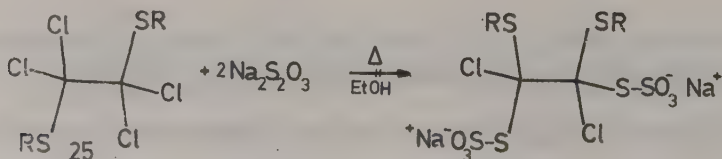


Ob das angegebene Formelschema die tatsächlichen Verhältnisse wiedergibt, oder Diäthyldisulfid über intermediär gebildetes Sulfensäurechlorid entsteht, muß offen bleiben.

Eine Umsetzung von 25a bzw. 25b mit NaSH oder KSH in trockenem Methanol unter Feuchtigkeitsausschluß und Inertgas hatte jeweils die Bildung der 1,2-Dichlor-1,2-bisalkanthiol-äthene 24 zur Folge und konnte auch nicht durch eine Variation der Temperatur anders gelenkt werden. Aus diesem Grunde wurde die direkte Substitutionsmethode nicht weiter verfolgt.

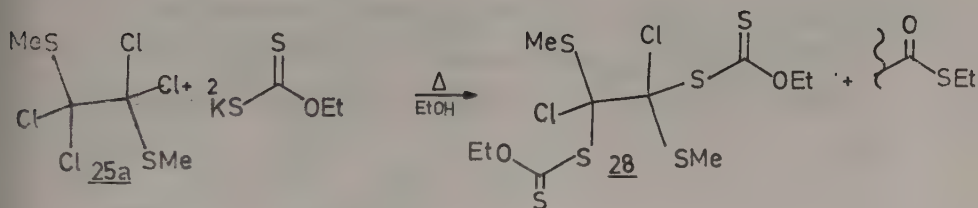
6.2.2. Die indirekte Substitutionsmethode

Bei der Umsetzung von Natriumthiosulfat mit primären Alkylhalogeniden erhielt BUNTE ³⁴⁾ die nach ihm benannten Alkylthioschwefelsäureester, die sich durch gutes Kristallisationsvermögen auszeichnen. Wie EL-HEWEHI und TRAEGER ³⁵⁾ nachweisen konnten, verläuft diese Reaktion nur dann mit befriedigenden Ausbeuten, wenn ein primäres Alkylhalogenid als Ausgangsverbindung eingesetzt wird.



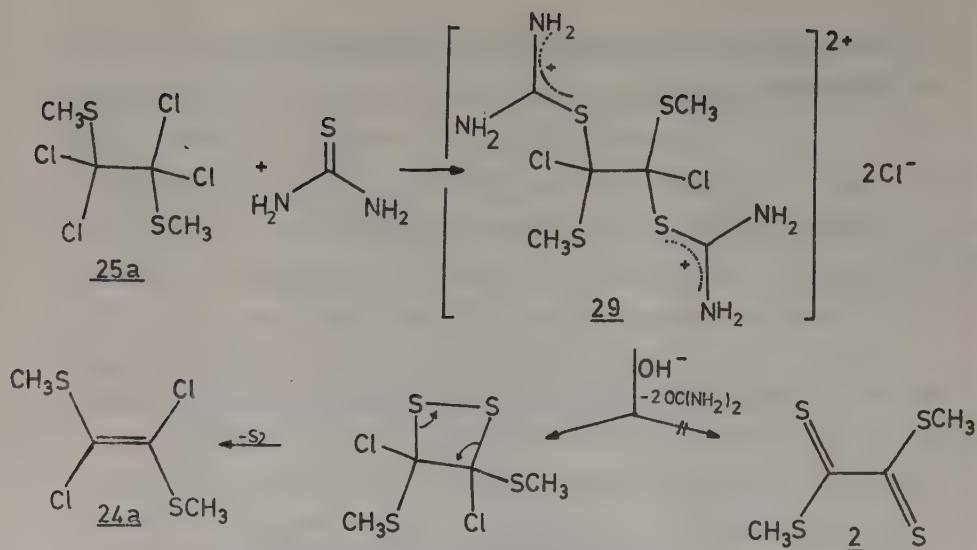
Daher ist es nicht verwunderlich, daß bei meinen Versuchen im Falle der Verbindungen 25 keine definierten Verbindungen erhalten werden konnten.

Als ebenfalls nicht gangbar erwies sich der Weg über die Xanthogenate.



Bei den für diese Reaktion notwendigen Bedingungen entstand, wie aus den spektralen Daten ersichtlich ist, ein komplexes Gemisch von ein- und mehrfach substituierten Produkten, neben Thion-Thiol-umgelagerten Isomeren. Da die üblichen Trennverfahren, wie Dünnschichtchromatographie, Destillation und fraktionierte Kristallisation nicht zum Ziel führten, wurde diese Variante nicht weiter verfolgt.

Thioharnstoff reagiert mit Alkylhalogeniden zu Isothiuroniumsalzen, die in basischem Milieu leicht zu den entsprechenden Thiolen und Harnstoff verseift werden können. Die Reaktion des 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-bismethanthiol-äthans 25a verlief in der gewünschten Richtung und es bildete sich das Diisothiuroniumsalz 29 der Verbindung 25a:

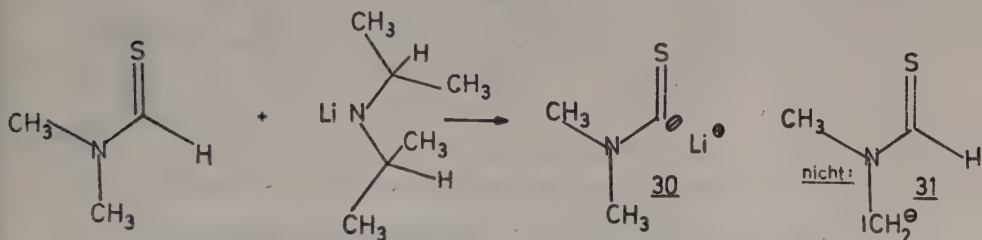


Bei der Hydrolyse von 29 in wäßriger NaOH bzw. in DMSO, unter Zusatz von 10 % KOH, konnte ich wiederum das 1,2-Dichlor-1,2-bismethanthiol-äthen 24a isolieren und nicht wie erhofft den TTOE 2. Das Entstehen der Verbindung 24a könnte in dem Sinne interpretiert werden, daß sich zwar das 1,2-Dithiolhydrolyseprodukt bildet, dieses aber über eine cyclische Disulfidzwischenstufe unter Abspaltung von Schwefel zum Äthen-derivat 24a oxidiert wird.

Da sich weder über die direkte, noch über die indirekte Schwefelung der 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-bisalkanthiol-äthane 25 unter den von mir gewählten Bedingungen Anhaltspunkte für das Auftreten des TTOE ergeben hatten, wurde diese Methode verlassen.

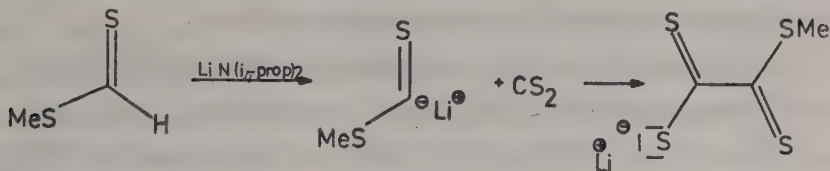
7. Versuche zur Darstellung des TTOE über eine nucleophile Thioacylierung

Bei Versuchen Dimethylthioformamid mit Lithiumdiisopropylamid zu metallieren, erhielten ENDERS und SEEBACH ³⁷⁾ das Dimethylthiocarbamoyllithiumsalz 30 und nicht die Verbindung 31.

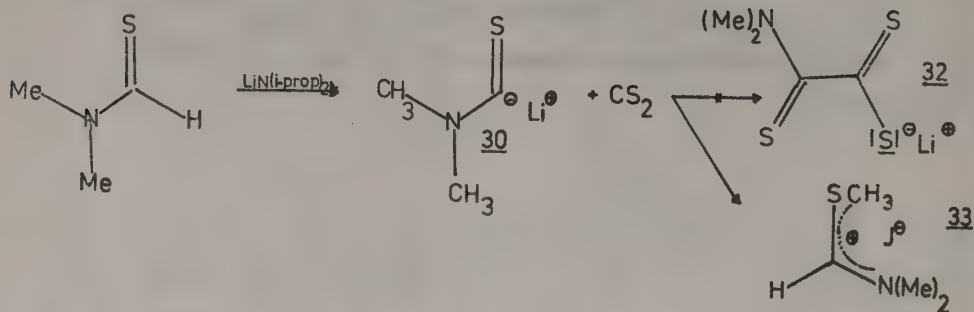


Die Zugabe von Aldehyden oder Ketonen lieferte in guten Ausbeuten α -Hydroxy-thioamide.

Für den Fall, daß das Dimethylthiocarbamoyllithiumsalz 30 sich mit Schwefelkohlenstoff umsetzen ließe, erwarteten wir eine einfache Synthese der Trithioamide des Typs 23. Als Fernziel war eine Metallierung der Dithioameisensäureester ³⁸⁾ angestrebt, um so zu den Monolithiumsalzen des TTOE zu gelangen.



Es zeigte sich jedoch, daß schon die Umsetzung von Dimethylthiocarbamoyllithium 30 mit Schwefelkohlenstoff nicht in der erhofften Richtung verlief.

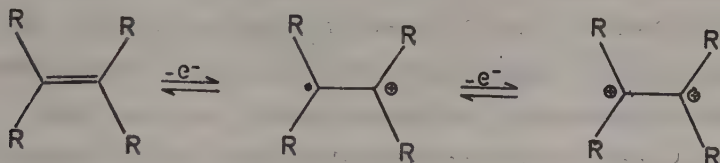


Ogleich die Verbindung 30 unter den in Lit. ³⁷⁾ angegebenen Bedingungen entstanden war, wie sich aus der Gelbfärbung der Lösung und einem Umsetzungsversuch mit Benzophenon schließen ließ, konnte nach der Zugabe von CS₂ bei -80° C keine Reaktion erreicht werden. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur ließen sich nur die unumgesetzten Ausgangsverbindungen zurückgewinnen. Setzte man dem oben beschriebenen Reaktionsansatz bei -20° C Methyljodid zu, um das evtl. leicht zersetzliche Salz 32 abzufangen, so konnte die Verbindung 33 isoliert werden, die als Methylierungsprodukt des unumgesetzten Dimethylthioformamids anzusprechen ist.

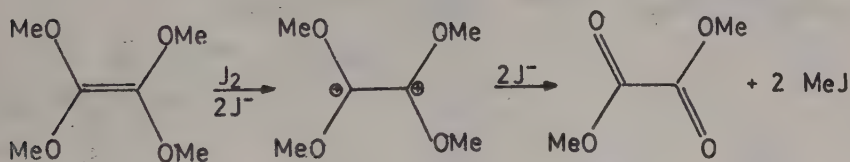
Es bestätigte sich hier wiederum die bekannte Schwierigkeit Schwefelkohlenstoff nucleophil anzugreifen. Damit ließ sich auch diese Syntheseroute nicht zur Darstellung des TTOE nutzen.

8. Versuche zur Synthese des TTOE mit Hilfe oxidativer Methoden

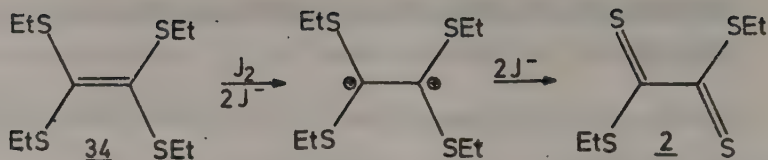
Eine Eigenart elektronenreicher Olefine besteht darin, daß sie sich stufenweise über ein Radikalkation zu Dikationen oxidieren lassen.



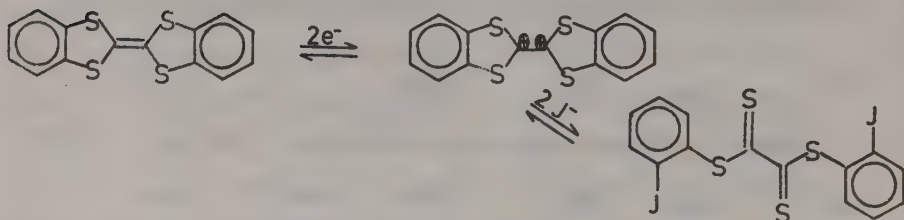
Bei der Oxidation von Tetramethoxy-äthylen mit Jod tritt nach R.W. HOFFMANN und SCHNEIDER ³⁹⁾ ein Dikation auf, welches wegen seines ambidenten Charakters vom entstandenen Jodid in 61 % Ausbeute zu Dimethyloxalat entmethyliert wird.



Versuche meinerseits, das nach der Vorschrift von BAGANZ und KRUEGER ²⁹⁾ hergestellte Tetrakis-äthanthiol-äthen 34 mit Jod in Benzol bei 60° C zu oxidieren, schlugen fehl. Eine eingehende Diskussion der Gründe, die zum Scheitern dieser Reaktion beitragen konnten, wird im Abschnitt 9.1. durchgeführt.



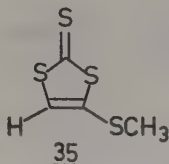
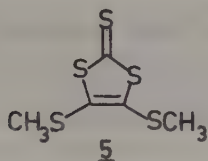
Wenn auch bislang keine positiven Ergebnisse mit Hilfe oxidativer Methoden erzielt werden konnten, so wäre doch die Untersuchung des Dibenzotetrathiofulvalens unter diesen Aspekten nicht uninteressant, da dieses Molekül über eine außerordentlich große Semichinonbildungskonstante $K = 10^8$ verfügt. Zum Vergleich sei die Konstante $K = 10^3$ des oben aufgeführten Tetramethoxy-äthens erwähnt.



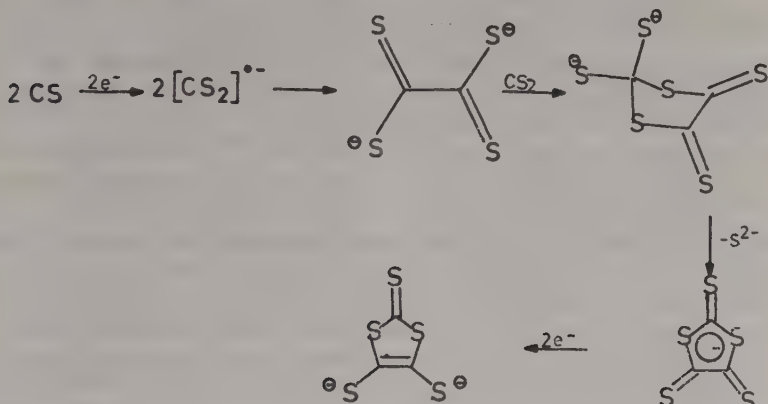
9. Versuche der Synthese des TTOE durch eine Reduktion von Schwefelkohlenstoff

Die in der Einleitung zitierten Versuche von FETKENHEUER et al. ⁶⁾, Schwefelkohlenstoff mit Hilfe von Natriumamalgam zum TTOE zu reduzieren, waren in der Folgezeit mehrfach nachgearbeitet worden. HOPPE ³⁾ und unabhängig davon, WAWZONEK und HEILMANN ⁴⁰⁾ konnten zeigen, daß die von FETKENHEUER

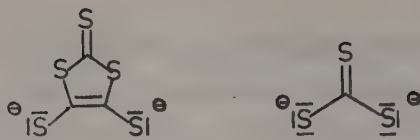
angenommenen Strukturen unzutreffend sind und nicht der TTOE, sondern das 4,5-Dimethanthiol-1,3-dithiol-2-thion 5, sowie das 4-Methanthiol-1,3-dithiol-2-thion 35 als Produkte entstehen.



Polarographische Studien machen das unten angegebene Reaktionsschema wahrscheinlich ⁴⁰⁾.

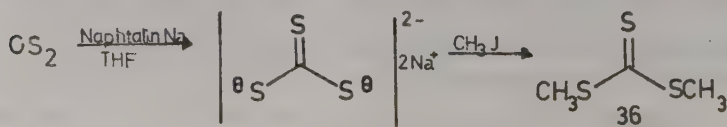


STEINMECKE, KIRMSE und HOYER ⁴¹⁾ verwandten bei der Reduktion mit Alkalimetallen DMF als Lösungsmittel, was ihnen die Isolierung der primär entstehenden Dinatrium-Salze der Tri-thiokohlensäure und des Isotritrithions ermöglichte.



REUTER und GATTOW ⁸⁾ setzten unter analogen Bedingungen HMPT als Lösungsmittel ein, konnten aber auch in diesem Falle nur die Verbindungen 5 und 35, nach der Methylierung mit Methyljodid, isolieren.

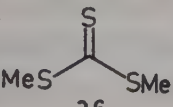
Die eingangs erwähnten Versuche von HARTZLER ⁹⁾, die nach Methylierung seines Dinatrium-tetrathiooxalatpolymeren den TTOE liefern sollten, wurden von mir überprüft. Bei mehrfachen Ansätzen unter verschiedenen Bedingungen konnte stets nur das Dimethyl-trithiocarbonat 36 in hoher Ausbeute und Reinheit isoliert werden. Versuche mit Hilfe der Dünnschicht- und Gaschromatographie, den von HARTZLER ⁹⁾ beschriebenen TTOE nachzuweisen, schlugen fehl. In jedem Falle konnte durch Vergleich mit einer auf anderem Wege hergestellten authentischen Probe der Verbindung 36 sichergestellt werden, daß diese, neben Dimethyldisulfid, als einziges Produkt entstanden war. Die Angaben von HARTZLER ⁹⁾ sind auf eine Fehlinterpretation des von ihm als Beweis vorgelegten NMR-Spektrums zurückzuführen. Die analytischen Daten, sowie das IR-Spektrum zeigen unzweifelhaft, daß der entstandenen Verbindung die Struktur 36 zukommt. In recht zweifelhaftem Licht erscheinen auch die



Beobachtungen von REUTER und GATTOW ⁸⁾, die unabhängig von uns diese Reaktion gleichfalls einer Nachprüfung unterzogen hatten und dabei 3,4 % Isotrithion 5 isoliert haben wollen.

Da wir an dem 4,5-Bismethanthiol-1,3-dithiol-2-thion 5, aus Gründen, die in Abschnitt 10.1. dargelegt werden, großes Interesse hatten, galt es zunächst, den von HOPPE ³⁾ verfolgten Weg genauer zu untersuchen.

Durch eine Variation der Bedingungen gelang die Steigerung der Ausbeute von ca. 2 % auf 10 % d.Th.. Sie liegt damit deutlich über den von anderen Autoren ^{8,41)} erzielten Ergebnissen. Eine Analyse der bei dieser Reaktion entstehenden Methylierungsprodukte zeigt allerdings, daß auch hier das Dimethyltrithiocarbonat als Hauptprodukt mit einer Ausbeute von ca. 60 % entsteht. Das bei der Methylierung des Reaktionsansatzes von CS₂ mit NaNH₂ entstehende Rohprodukt wurde zur Abtrennung polymerer Bestandteile über eine kurze Kieselgelsäule gegeben und der so erhaltene Chloroformextrakt gaschromatographisch über eine SE 52 -Säule weiter aufgetrennt. Dabei konnten 14 Fraktionen nachgewiesen und ihre Hauptbestandteile mit Hilfe der GC/MS-Kopplung zugeordnet werden. Die Integrale der GC-Signale können als grobe Näherung für die quantitative Zusammensetzung dieses Gemisches betrachtet werden. Die nachfolgende Tabelle faßt diese Ergebnisse zusammen.

Verbindung	Anteil (%)	Molekülpeak(MZ)
 <u>36</u>	61	138

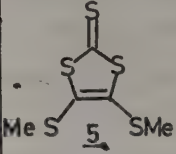
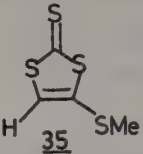
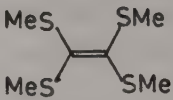
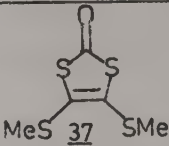
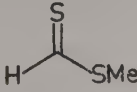
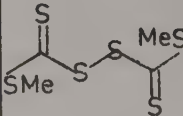
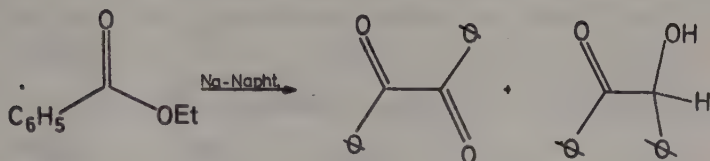
Verbindung	Anteil (%)	Molekülpeak (MZ)
	10	226
	4	180
In Spuren unter <1%		
	Me-S- Me	Me-S-S-Me
		
Nicht chloroformlösliche Bestandteile : 24%		

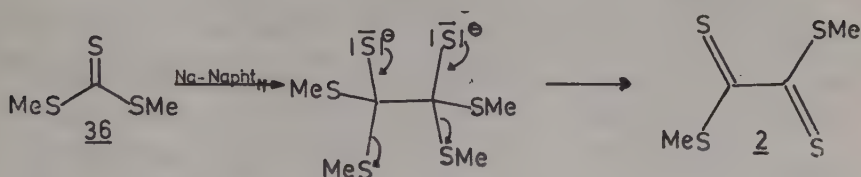
Abb. 7 : Ergebnis der Untersuchung des Reaktionsansatzes von Natriumamid und Schwefelkohlenstoff mit Hilfe der GC/MS-Kopplung

Die in der Abbildung 7 aufgeführten Hauptbestandteile ließen sich darüberhinaus mittels Säulenchromatographie auf Kieselgel getrennt isolieren und mit Hilfe der IR- und NMR-spektroskopischer Methoden identifizieren. Damit ist nochmals bestätigt, daß den von FETKENHEUER ⁶⁾ als "Isomere" des TTOE 2 beschriebenen Verbindungen, die Struktur 5 und 35 zukommt. Es ergaben sich weder bei der Untersuchung mittels GC/MS-Kopplung, noch bei den säulenchromatographischen Trennversuchen Hinweise auf Bildung der gesuchten Verbindung 2.

VORA und HOLY ⁴²⁾ konnten bei der Reduktion von Äthylbenzoat mit Naphthalin-Natrium die Bildung von Benzil und Benzoin nachweisen.



Bei Versuchen meinerseits, Dimethyltrithiocarbonat 36 unter analogen Bedingungen umzusetzen, konnte stets nur unumgesetzte Ausgangssubstanz wiedergewonnen werden.

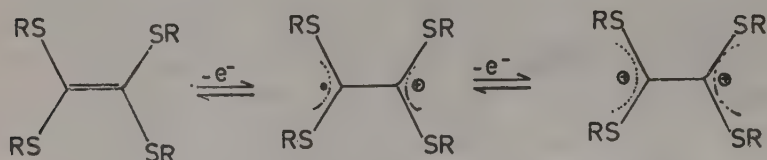


Da keines der oben geschilderten Experimente zum TTOE führte, wurden weitere Versuche auf diesem Wege aufgegeben.

9.1. Zusammenfassung der Versuche mit Hilfe von Redox-Reaktionen (Absch. 8. und 9.) den TTOE 2 herzustellen

Das Scheitern der Oxidationsversuche von Tetrakisäethanthiol-äthen 34 zu dem TTOE 2 durch Jod wird verständlich, wenn man das Redox-Verhalten von Tetrathioäthylenen näher betrachtet. Über dieses Problem liegt eine Studie von COFFEN et al. ⁴⁸⁾ vor, der mit Hilfe der anodischen

Oxidation (rotierende Platinelektrode) und der cyclischen Voltametrie nachweisen konnten, daß in zwei aufeinander folgenden Einelektronen-Übertragungsschritten das Dikation von Tetrathioaethylenen gebildet wird. Die Halbstufenpotentiale



für den ersten Schritt liegen im Bereich von 0,33 - 1,2 V, die der Bildung des Dikations zwischen 0,7 - 1,4 V. Die Potentiale der Verbindung 34 sind nicht vermessen, liegen aber aus Analogiegründen mit Sicherheit über denen des Tetra-kis-thiophenyl-aethens ($E_1^0 = 1,2 \text{ V}$; $E_2^0 = 1,4 \text{ V}$). Damit wird deutlich, daß das Potential des Jod-Systems zur Oxidation von 34 zum Dikation nicht ausreichend war. Mit der Wahl eines geeigneten Redox-Systems, wie z.B. Peroxydisulfaten oder Permanganaten in aprotischen Lösungsmitteln unter Zusatz von Kronenaethern ⁴⁹⁾ könnte es möglich sein, die gewünschten Dikationen herzustellen. Ob diese allerdings in der gewünschten Weise zum TTOE 2 weiterreagieren müssen zukünftige Versuche zeigen.

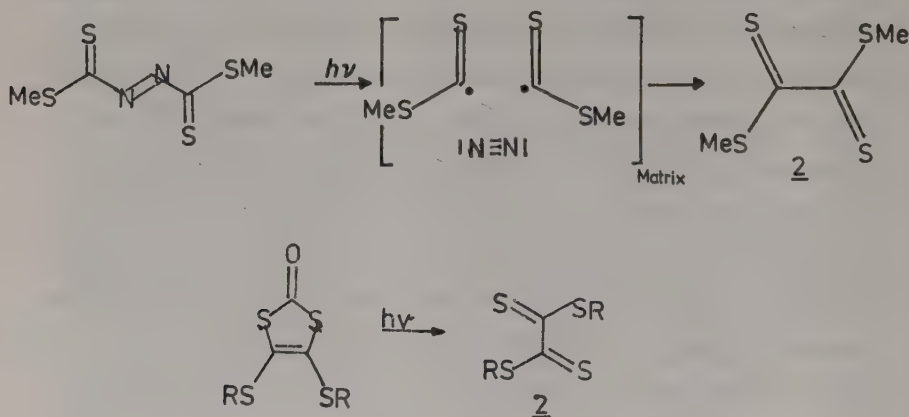
Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die hohe Stabilität der Tetrathioaethylene im Gegensatz zu ihren Sauerstoff und Stickstoff-analogen auf die Beteiligung von d-Orbitalen bei der π -Elektronenverteilung zurückzuführen ist und daß Tetra-thioaethylene nach COFFEN ⁴⁸⁾ nicht den "elektronenreichen"

Olefinen zuzurechnen sind. Da unter diesen Aspekten kein einfacher Zugang zu dem TTOE zu erwarten war, wurden weitere Versuche auf diesem Gebiet aufgegeben. Auch REUTER und GATTOW ⁸⁾ berichteten kürzlich über negative Ergebnisse bei der Oxidation von Tetrakis-methanthiol-aethen mit Ce^{4+} , Fe^{3+} , J_2 und SeO_2 .

Das Unterfangen, Schwefelkohlenstoff unter Zuhilfenahme von Alkalimetallen reduktiv zu dimerisieren, führte in allen bekannten Fällen zum Trithiocarbonat als Hauptprodukt. In wesentlich geringeren Ausbeuten fallen nach Methylierung die Verbindungen 5 und 35 an. Als Methode der Wahl zur Darstellung des später noch wichtigen Isotrithions 5 ist nach diesen Befunden die elektrolytische Reduktion bei kontrolliertem Potential anzusehen, die allerdings wegen der fehlenden technischen Voraussetzungen nicht durchgeführt werden konnte. Die Ausbeuten dieser Methode liegen zwischen 12 % und 41 % (Lit. ⁴⁰⁾).

Weder die mit Hilfe der GC/MS-Kopplung durchgeführten Experimente, noch die in der Literatur ^{3,8,9,40,41)} publizierten Ergebnisse liefern einen Anhaltspunkt für das Entstehen des TTOE auf dem Wege über die Reduktion von Schwefelkohlenstoff. Folgt man der Argumentation von WAWZONEK und HEILMANN ⁴⁰⁾, so ist dies auf die Tatsache zurückzuführen, daß das entstandene Tetrathiooxalat-dianion leicht den überschüssigen Schwefelkohlenstoff nucleophil angreift und auf diese Weise zu den Isotrithionen weiterreagiert. Ob sich das primär gebildete Tetrathiooxalat-dianion durch Zugabe von Komplexbildnern abfangen läßt, müßten weitere Experimente zeigen.

Da die Herstellung des TTOE auf Wegen, die üblicherweise zu Dithioestern führen, mit großen Schwierigkeiten verbunden war, suchte ich nach einem völlig anderen Verfahren. Es sollte von einem weitgehend vorgebildeten TTOE ausgehen mit anschließender gezielter Abspaltung einer besonders günstigen inerten Abgangsgruppe. Hier boten sich u.a. zwei Möglichkeiten an:



Beide Wege haben den Vorzug, daß die sehr schonende photochemische Abspaltung von Stickstoff bzw. Kohlenmonoxid auch bei tiefen Temperaturen (80 K) in einer Matrix aus inerten Lösungsmitteln durchgeführt werden kann, falls die Reaktion bei Raumtemperatur auf Grund der befürchteten Instabilität von Verbindung 2 erfolglos verlief. Wegen der leichteren Zugänglichkeit der Ausgangsverbindung 37 wollte ich zunächst diese Variante einer näheren Prüfung unterziehen.

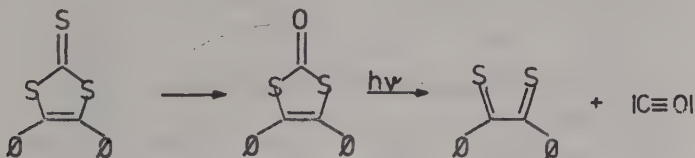
10. Synthese des TTOE 2 über die photochemische Decarbonylie-
rung von 4,5-Dimethanthiol-1,3-dithiol-2-on 37

Photochemische Decarbonylierungen von cyclischen Ketonen sind schon länger bekannt ⁴³⁾, u.a. als besonders schonende Methode zur Darstellung von Olefinen.



Obwohl der Mechanismus dieser cheletropen Reaktion noch nicht völlig geklärt ist, wird angenommen, daß die Fragmentierung durch Anregung des $\pi - \pi^*$ -Übergangs der Doppelbindung ausgelöst wird. Allerdings sind auch Beispiele bekannt, bei denen die Anregung des $n - \pi^*$ -Übergangs zum gleichen Ergebnis führte.

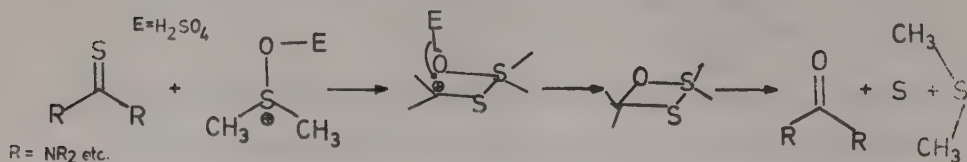
Kürzlich haben KUSTERS und DE MAYO ⁴⁴⁾ die vorstehende Methode zur Herstellung von aromatischen 1,2-Dithioketonen eingesetzt.



Da ich das Isotrithion 5 als eine analoge Vorstufe für den TTOE 2 zur Verfügung hatte, versuchte ich auf diesem relativ schonenden Weg das Problem einer Lösung zuzuführen.

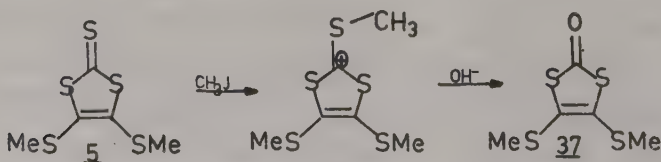
10.1. Die Entschwefelung des Isotriithions 5

Für die Entschwefelung der Thiocarbonylgruppe des Isotriithions 5 boten sich mehrere Verfahren an. MIKOLAJCZYK und LUCZAK ⁵⁰⁾ fanden, daß Thiocarbonylgruppen in Gegenwart von Säure durch DMSO zu den entsprechenden Carbonylverbindungen oxidiert werden. Diese Umsetzung verlief bei Thioamiden in guten Ausbeuten nach dem unten aufgeführten hypothetischen Mechanismus.



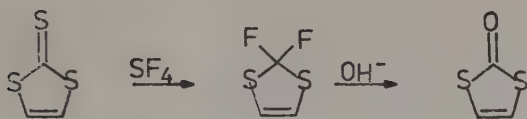
Bei der Übertragung auf mein Problem zeigte es sich jedoch, daß diese Reaktion keine befriedigenden Ausbeuten ergab.

Die mögliche Synthese von 37 über die Hydrolyse des Trisalkylmercapto-salzes ⁵¹⁾ wurde ebenfalls wegen der schlechten Ausbeuten und der Vielzahl von Nebenprodukten nicht weiter verfolgt.

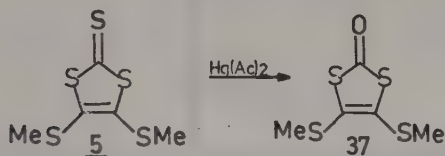


Ein von HARDER und SMITH ⁵²⁾ entwickeltes Verfahren versprach zwar zufriedenstellende Ausbeuten, wurde aber wegen der hohen

Kosten des Schwefeltetrafluorids und der aufwendigen Technik (Spezialautoklav) nicht weiter in Betracht gezogen.



So griff ich in Anlehnung an PAZDRO ⁵³⁾ auf die bewährte Entschwefelungsmethode mit Quecksilber(II)acetat zurück.



Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung fielen weiße Kristalle der Zusammensetzung $C_5H_6OS_4$ an. Im Infrarot-Spektrum war die Bande der Ausgangssubstanz 5 bei 1065 cm^{-1} , die allgemein einer Valenzschwingung der $C=S$ -Bindung zugeordnet wird, verschwunden, zugunsten eines breiten Signals bei 1685 cm^{-1} , das für die Thiolester-Gruppierung charakteristisch ist. Das NMR-Spektrum zeigte ein scharfes Singulett bei $\delta = 2,55\text{ ppm}$, womit ein unsymmetrisch substituiertes Produkt auszuschließen war. Das CMR-Spektrum (s.Abb.8) wies die erwarteten Signale auf, die wie folgt zugeordnet werden können.

$$\delta = 19,43\text{ ppm (SCH}_3\text{)} \quad Q: \quad {}^1J_{13CH} = 141,3\text{ Hz}$$

$$\delta = 127,13\text{ ppm (C=C)} \quad Q: \quad {}^3J_{13CH} = 4\text{ Hz}$$

$$\delta = 189,58\text{ ppm (C=O)} \quad S: \quad - \quad -$$

den Bruch der zentralen C-C-Bindung des TTOE entstanden sein. Durch das unten skizzierte Zerfallschema lassen sich alle gefundenen Massenbruchstücke deuten.

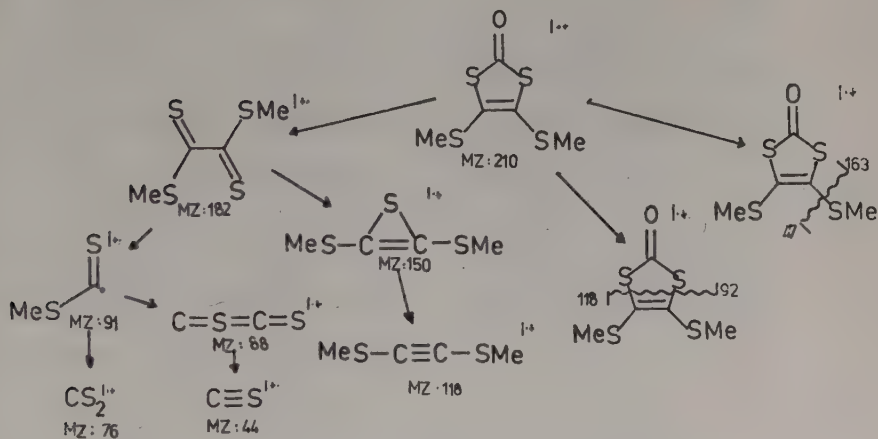


Abb. 9 : Massenspektrometrisches Zerfallsschema der Verbindung 37 (70 eV)

Ein Übergangssignal der Masse $m = 158$ ist ein Indiz dafür, daß der TTOE 2 $MZ = 182$ direkt durch Decarbonylierung der Verbindung 37 $MZ = 210$ entstand und nicht auf höhermolekulare Verunreinigungen zurückgeführt werden kann.

$$210^{+} \longrightarrow 182^{+} + (210 - 182)$$

$$m = \frac{(182)^2}{210} = 157,7$$

In der Literatur finden sich Beispiele für sowohl thermische wie auch photochemische Abspaltungen von Kohlenmonoxid.

Das Elektronenspektrum der Verbindung 37 zeichnet sich durch eine breite Bande aus, deren Maximum bei $\lambda = 281 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 3,48$; Cyclohexan) liegt.

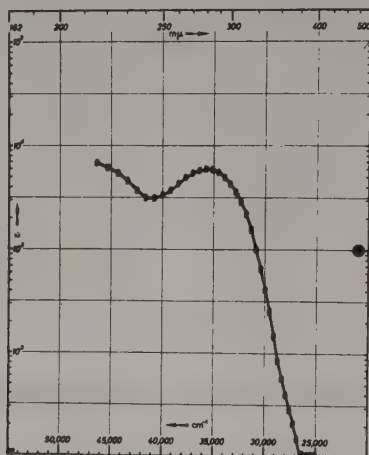


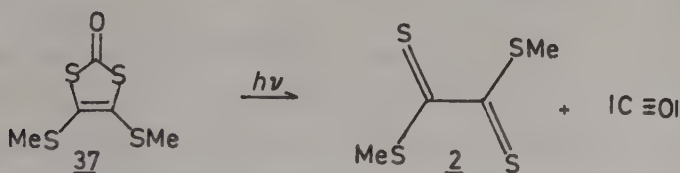
Abb. 10 : Elektronenspektrum der Verbindung 37 (Cyclohexan)

Somit kann die Struktur des 4,5-Dimethanthiol-1,3-dithiol-2-ons als gesichert gelten und die leichte Abspaltbarkeit von Kohlenmonoxid als erfreuliches Vorzeichen für eine mögliche photochemische Decarbonylierung gewertet werden.

10.2. Photochemische Decarbonylierung des 4,5-Dimethanthiol-1,3-dithiol-2-on 37

Wie DOUGHERTY ⁴⁷⁾ an Hand theoretischer Berechnungen und einer Reihe experimenteller Beispiele zeigen konnte, lassen sich bei pericyclischen Reaktionen aus dem Zerfall einer Molekel beim Beschuß mit Elektronen in der Ionenquelle des Massenspektrometers Voraussagen über mögliche thermisch bzw. photochemisch erlaubte Reaktionswege machen.

Da die Abspaltung von Kohlenmonoxid aus der Verbindung 37, wie für eine cheletrope Reaktion zu erwarten, über einen "aromatischen" Übergangszustand verlaufen sollte, war eine derartige Koinzidenz **vorauszusagen**.



Bestrahlt man die Verbindung 37 in einem Quarz-NMR-Probenröhrchen mit einer Quecksilberhochdrucklampe des Typs TQ 150, so konnte eine mit der Entwicklung von Gasbläschen verbundene Braunfärbung der Lösung (CD_2Cl_2) beobachtet werden. Nach einer Bestrahlungsdauer von 60 min. wurde ein CMR-Spektrum aufgenommen.

Neben den schon im Abschnitt 10.1. diskutierten Signalen der Verbindung 37, treten im entkoppelten Spektrum zwei neue, bezüglich 37 zu tieferem Feld verschobene Resonanzen auf, die auf Grund ihrer chemischen Verschiebung und der $J_{13\text{CH}}$ -Kopp-

lungskonstanten von dem erwarteten TTOE 2 herrühren könnten.

$$\delta = 227,4 \text{ ppm (C=S)} \quad Q: {}^3J_{13\text{CH}} = 6,2 \text{ Hz}$$

$$\delta = 21,6 \text{ ppm (CH}_3\text{S)} \quad Q: {}^1J_{13\text{CH}} = 141,9 \text{ Hz}$$

Führte man die Bestrahlung der Lösung bis zur Beendigung der Gasentwicklung weiter (ca. 3 h), so verschwanden die der Verbindung 37 zugehörigen Signale vollständig, zugunsten der oben aufgeführten (s.Abb. 11).

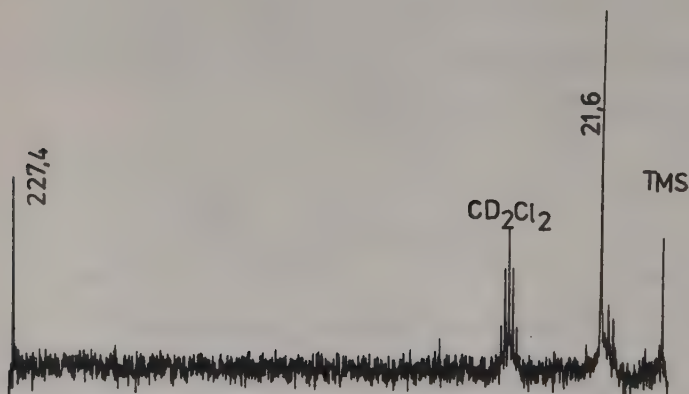


Abb. 11 : CMR-Spektrum des TTOE 2 in CD_2Cl_2 (entkoppelt)

Nach dem Einengen der Lösung konnten braune, übelriechende Kristalle (Fp. $71-72^\circ \text{C}$) erhalten werden. Die Verbindung der elementaren Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_6\text{S}_4$ war dünnschichtchromatographisch einheitlich. Das Infrarot-Spektrum (s.Abb. 12)

ließ eine starke Bande bei 1050 cm^{-1} erkennen, die einer Valenzschwingung der C=S-Bindung zuzuschreiben ist und zeigte keine charakteristischen Banden der Ausgangsverbindung 37.

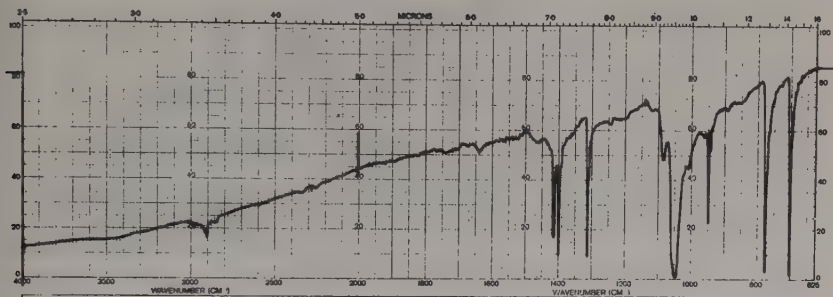
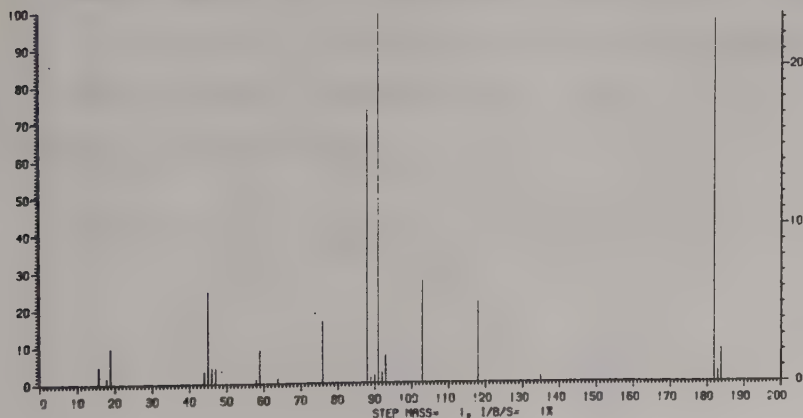


Abb. 12 : IR-Spektrum des TTOE 2 (KBr-Preßling)

Das NMR-Spektrum - Singulett bei $\delta = 2,66\text{ ppm}$ - und das bandenreiche Elektronenspektrum sind ebenfalls gut mit der vorgeschlagenen Struktur zu vereinbaren. Wichtige Informationen lieferten auch hier das Massenspektrum und dessen Zerfallsschema, die in Abb. 13 wiedergegeben sind.



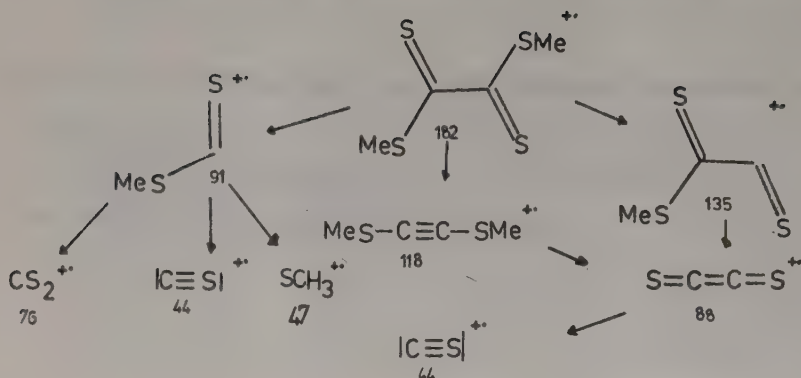
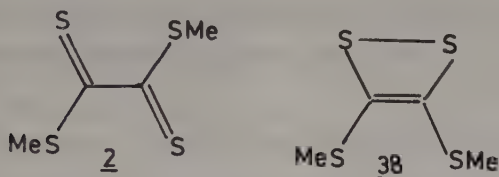


Abb. 13 : Massenspektrum und Zerfallsschema des TTOE 2 (70 eV)

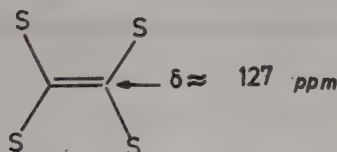
Auffällig ist, daß hier wie bei der Verbindung 37 der Basispeak von einem Bruchstück der Masse $MZ = 91$ herrührt, was auf einen Bruch der zentralen C-C-Bindung zurückgeht. Hochauflösung des Moleküliions M^+ bestätigt die elementare Zusammensetzung.

M^+	$^{12}\text{C}_4$	$^1\text{H}_6$	$^{32}\text{S}_4$	ber.: 181,9351	gef.: 181,9350
$M^+ + 1$	$^{12}\text{C}_3$	$^{13}\text{C}_1$	$^1\text{H}_6$	$^{32}\text{S}_4$	ber.: 182,9381 gef.: 182,9377
$M^+ + 2$	$^{12}\text{C}_4$	$^1\text{H}_6$	$^{32}\text{S}_3$	$^{34}\text{S}_1$	ber.: 183,9308 gef.: 183,9305

Da die Abweichung der gemessenen von den berechneten Werten im ungünstigsten Fall kleiner als 0,4 Millimassen ist, kann die Struktur hiermit als gesichert gelten.

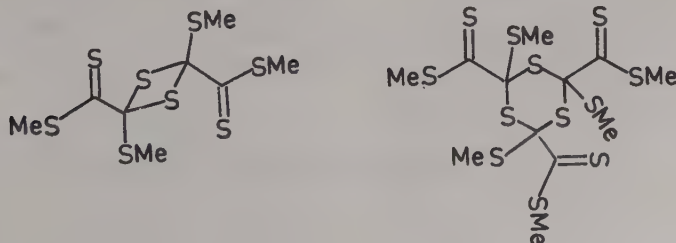


Das valenzisomere 1,2-Dimethanthiol-dithiet 38 ist auf Grund von Berechnungen, die SIMMONS et al. ⁴⁵⁾ durchführten, nicht zu erwarten, da offensichtlich Substituenten mit elektronendonator Eigenschaften die 1,2-Dithion-Struktur begünstigen. Gegen dieses Valenzisomer 38 spricht die chemische Verschiebung im CMR, die mit $\delta = 227.4$ ppm weit außerhalb der Erwartung für eine Gruppierung der Art



liegt. Ferner sollte für die Verbindung 38 im Massenspektrum nicht die Masse $MZ = 91$ als Basispeak zu erwarten sein.

Oligomere der Zusammensetzung:



sowie Polymere, sind mit den spektralen Daten nicht zu vereinbaren.

Damit ist meines Wissens zum ersten Mal eine Synthese des TEO erfolgreich verlaufen. Einige Reaktionen, die als chemische Beweise für die angegebene Struktur gewertet werden können, folgen im Teil II.

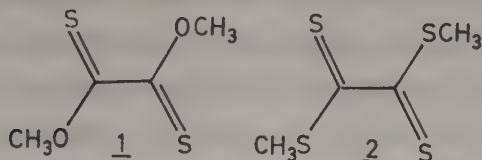
Die photochemische Synthese des TEO ließ sich auch in präparativem Maßstab mit Hilfe einer Fallfilm-Apparatur der Firma NORMAG durchführen. Hierbei konnte das entstehende Kohlenmonoxid an Hand eines Infrarot-Spektrums nachgewiesen werden. Problematisch ist allerdings die Wahl des Endpunkts. Bei zu langer Bestrahlungsdauer nimmt die Ausbeute an TEO, infolge der Bildung nicht näher charakterisierter Polymerer, drastisch ab.

Die Haltbarkeit des TEO 2, selbst bei -20°C , ist sehr begrenzt. Auf eine Untersuchung der hierbei entstehenden Zersetzungsprodukte mußte aus Zeitgründen verzichtet werden.

II. Reaktionen mit schwefelsubstituierten Oxalestern

1. Einleitung

Im nachfolgenden zweiten Teil dieser Arbeit werden Reaktionen der Dithionoxalester 1 (DTOE) ⁺⁾ und in geringerem Maße die des TDOE 2 untersucht.

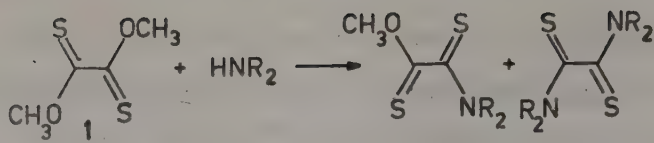


Über die Chemie der Thion- und Dithiocarbonsäureester im allgemeinen, sowie die der Verbindungen 1 und 2 im besonderen, ist relativ wenig bekannt.

Das kinetische Verhalten schwefelsubstituierter Carbonsäureester bezüglich einer basischen bzw. sauren Hydrolyse wurde verschiedentlich untersucht (Übersicht Lit. ^{18b)}). Die Aminolyse führt bekanntermaßen zu den Thioamiden und kann zur Derivatisierung von Thion- und Dithiocarbonsäureestern herangezogen werden.

Die DTOE machen hierbei, wie HOPPE ³⁾ an einer langen Reihe von Beispielen zeigen konnte, keine Ausnahme und liefern je nach Versuchsbedingungen erwartungsgemäß die Thio- und Dithiooxamide.

⁺⁾ Im folgenden verwandte Abkürzung



In den Thion- und Dithioestern ist die stark elektrophile Eigenschaft der C=S-Bindung von besonderem Interesse. Die Verbindungen lassen sich demnach leicht nucleophil am zentralen C-Atom angreifen und stellen somit gute "Thioacylierungsreagenzien" dar. Versuchen des oben zitierten Autors ³⁾, Verbindungen des Typs 1 mit Nucleophilen, wie z.B. CH-aciden Malonsäurederivaten umzusetzen, war jedoch kein Erfolg beschieden.

Bekannt ist ferner die sogenannte SCHÖNBERG - Umlagerung ⁵⁴⁾, bei der ein Thionester in den entsprechenden Thiolester umgelagert wird ³⁾.



Der Mechanismus dieser basekatalysierten Reaktion ist noch ungeklärt.

Im Mittelpunkt meines Interesses standen die Bemühungen, das Reaktionsverhalten der Verbindungen 1 und 2 in Bezug auf Cycloadditionen zu untersuchen. Außerdem wollte ich die "Thioacylierungseigenschaften" von DTOE einer erneuten Überprüfung unterziehen.

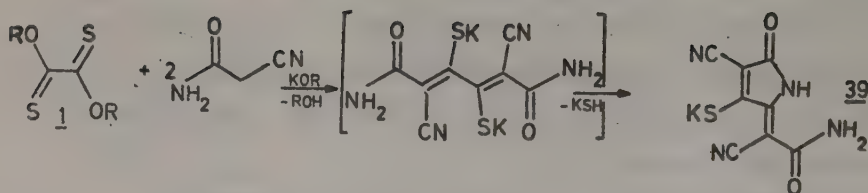
Aus Gründen, die in der leichteren Zugänglichkeit und größeren Haltbarkeit des DTOE 1 im Vergleich zu TTOE 2 liegen, wurden die meisten Versuche mit der Verbindung 1 durchgeführt. Einige ausgewählte Reaktionen des TTOE 2, die gleichsam als chemischer Strukturbeweis gelten können, werden im folgenden ebenfalls berichtet.

2. Umsetzungen des DTOE 1 mit CH-aciden Verbindungen

Esterkondensationen von Aceton mit Oxalsäureestern sind erstmalig von CLAISEN und STYLOS ⁵⁵⁾ beschrieben worden. Versuche von HOPPE ³⁾, Alkalisalze des Malondinitrils mit DTOE umzusetzen, waren, wie eingangs erwähnt, erfolglos verlaufen.

2.1. Umsetzung des DTOE 1 mit dem Kaliumsalz des Cyanacetamid

Bei der Reaktion von DTOE 1 mit dem Kaliumsalz des Cyanacetamids fielen rotbraune, in organischen Lösungsmitteln schwerlösliche Kristalle (Fp. > 300° C) an.



Die Struktur der Verbindung 39 ist durch die analytischen Daten, sowie durch das IR-Spektrum belegt. Die cyclische Lactam-Struktur lässt sich gut mit den Banden bei

1700 cm ⁻¹	Amid I (5-Ring)
1290 cm ⁻¹	Amid III
3390 cm ⁻¹	NH

vereinbaren.

Die offenkettige Amidgruppierung von 39 zeigt Absorptionsbanden bei

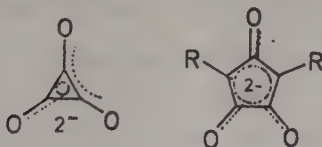
1660 cm ⁻¹	Amid I
1640 cm ⁻¹	Amid II
3220 cm ⁻¹	as NH ₂
3180 cm ⁻¹	s NH ₂
1580 cm ⁻¹	konjugierte Doppelbindung
2200 cm ⁻¹	konjugiertes Nitril

Wegen der geringen Löslichkeit sowohl in organischen Lösungsmitteln wie auch in schwerem Wasser, konnten bedauerlicherweise keine Kernresonanzspektren aufgenommen werden. Versuche, durch Methylierung mit Methyljodid bzw. Fluorsulfonsäuremethylester besser lösliche Derivate zu erhalten, ver-

liefen negativ, da im Falle von Methyljodid nur unumgesetztes Ausgangsprodukt 39, im Falle der Methylierung mit Fluorsulfonsäuremethylester lediglich Zersetzungsprodukte nachzuweisen waren.

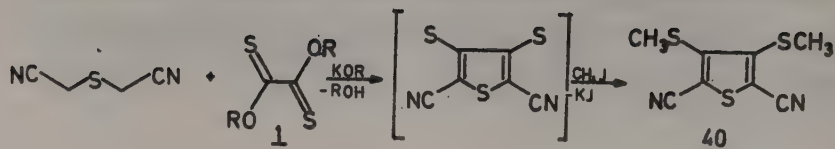
2.2. Umsetzung des DTOE 1 mit 1,1'-Dicyano-dimethylensulfid

Cyclopentantrione, die auf dem Weg einer Esterkondensation mit Oxalestern erhältlich sind, haben wegen ihrer Dianionen, die als Homoanaloge der Deltasäure aufzufassen sind, gewisses theoretisches Interesse gefunden ⁵⁶⁾.



Die Umsetzung von Acetondicarbonsäureester bzw. Diäthylketon mit DTOE 1 unter der Katalyse von Kaliumalkoholat führte stets zu komplizierten Substanzgemischen, die sich wegen ihrer schlechten Löslichkeit einer strukturellen Aufklärung entzogen. Die Methylierungsprodukte ließen sich weder auf destillativem noch chromatographischem Wege trennen.

Um die prinzipielle Gangbarkeit dieser Syntheseroute zu beweisen, setzte ich 1,1'-Dicyanodimethylensulfid mit dem DTOE 1 unter der Katalyse von Kaliummethylat um.

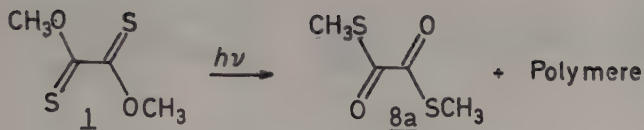


Nach der Methylierung mit Methyljodid erhielt ich das 3,4-Bismethanthiol-2,5-thiophendicarbonitril 40.

Damit wurde gezeigt, daß thiosubstituierte Oxalester, entgegen den Erfahrungen von HOPPE ³⁾, durchaus als Thioacylierungsreagenzien einsetzbar sind. Sicherlich lassen sich noch eine Reihe weiterer interessanter Verbindungen auf diesem Wege gewinnen, jedoch sind dafür umfangreiche, an diese Arbeit anschließende Untersuchungen notwendig.

3. Versuche zur Photochemie von DTOE 1

Das photochemische Verhalten von Thiocarbonsäureestern weicht erheblich von dem der Thioketone ab. In Analogie zu anderen Autoren ⁵⁹⁾ fand ich, im Rahmen meiner Diplomarbeit ⁵⁸⁾, neben dem trivialen, photochemisch erlaubten 1,3-Alkylumlagerungsprodukt nur Polymere.

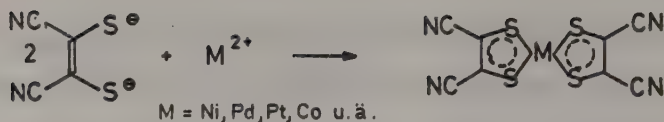
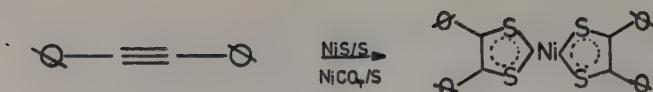


Da sich diese Reaktion zudem noch durch eine extrem niedrige Quantenausbeute auszeichnete, wurde auf eine eingehendere Untersuchung verzichtet.

4. Umsetzung des DTOE 1 mit Metallcarbonylen

Dithiolenchelate wie die des Toluol-3,4-dithiols werden seit längerer Zeit als Reagenzien zur kolorimetrischen Bestimmung von Zinn, Molybdän und Wolfram in der anorganischen Analytik ⁶⁰⁾ eingesetzt, obgleich der Reaktionsablauf bis heute noch nicht vollständig geklärt ist.

Die Erschließung der Dithiolatliganden vom Typ des Maleonitril-1,2-dithiols durch BÄHR und SCHLEINZER ⁶¹⁾ war längere Zeit unbeachtet geblieben. Die Erkenntnis, daß es sich bei ungesättigten 1,2-Dithiolatliganden um eine neue Klasse von Chelatbildnern, mit ungewöhnlichen koordinationschemischen Eigenschaften handelt, begann sich erst 1962 mit zwei unabhängigen Veröffentlichungen von SCHRAUZER und MAYWEG ⁶²⁾ sowie GRAY et al. ⁶³⁾ durchzusetzen.



Durch diese Publikationen wurde eine Fülle von Arbeiten angeregt. Neuere Zusammenfassungen dieser Ergebnisse finden sich in Lit. 64).

Großes Interesse haben Dithiolenchelate vor allem deshalb gefunden, weil traditionelle Vorstellungen über die Zuordnung bestimmter, chemisch vernünftiger Oxidationszahlen zu den Zentralatomen versagten. Diese Schwierigkeiten waren bislang deshalb nicht aufgetreten, da es sich bei ungesättigten Liganden meist um Systeme mit einer "ungeraden" Anzahl von π -Orbitalen handelte. Der vieratomige Dithiolenligand verfügt jedoch über eine "gerade" Anzahl von π -Orbitalen, wobei das tiefste unbesetzte Orbital (LUMO) auf Grund der terminalen S-Atome nur schwach antibindenden Charakter besitzt, wie der nachfolgenden schematischen Abbildung zu entnehmen ist.

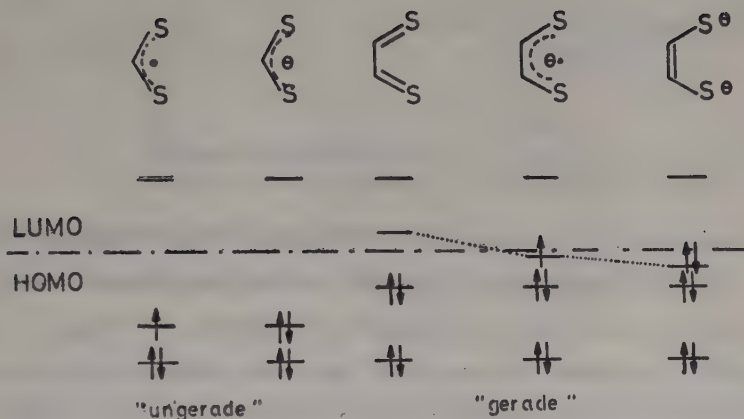
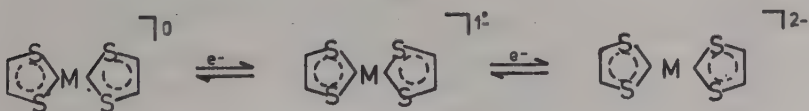


Abb. 14 : Schematische Darstellung der π -Orbitale "ungerader" und "gerader" ungesättigter Chelatliganden

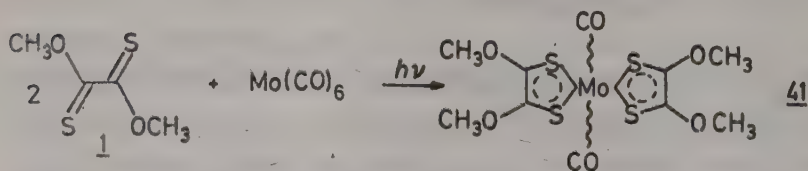
Darin begründet sich die Tatsache, daß diese "geraden" Ligandensysteme als Neutralchelate, Monoanionen und auch als Dianionen existieren können. Mit Hilfe polarographischer Methoden läßt sich zeigen, daß diese Oxidationsstufen durch reversible Elektronenübertragungsschritte ineinander überführbar sind.



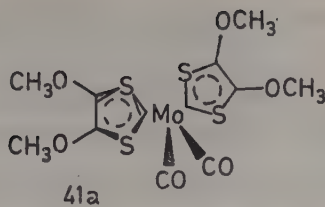
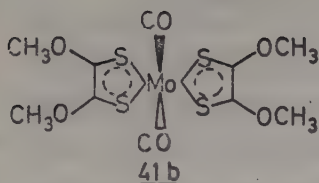
Daraus folgt, daß eine Zuordnung von Oxidationsstufen und Elektronenstrukturen nur mit aller zu Gebote stehender Vorsicht getroffen werden sollte.

4.1. Umsetzung des DTOE 1 mit Molybdänhexacarbonyl

Ich bestrahlte eine Lösung von DTOE 1 und Molybdänhexacarbonyl in Methylenchlorid mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe, wobei alsbald eine tiefviolette Verfärbung eintrat. Nach dünnsschichtchromatographischer Reinigung konnten violett-schwarze Kristalle der analytischen Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O_6S_4Mo$ isoliert werden. Diese Kristalle zersetzen sich jedoch außerordentlich schnell (60 Min.) zu einem schwarzen, rußartigen Produkt, nicht näher charakterisierter Zusammensetzung.



Wegen der Fülle von Vergleichsdaten ist hier die IR-Spektroskopie von großem diagnostischem Wert. Sie ermöglicht eine Unterscheidung zwischen dem cis- 41a und trans-Iso-
meren 41b der Verbindung 41.



Trans-substituierte Komplexe $M(CO)_2 L_4$ weisen je eine CO-Valenzschwingung im IR- und Ramanspektrum auf.

trans ν_{CO} IR A_{2u} ; Raman: A_{1g}

Bei cis-substituierten Komplexen dieses Typs sind im Raman- und IR-Spektrum je zwei CO-Valenzschwingungen etwa gleicher Intensität zu erwarten.

cis ν_{CO} IR: $A_1 + B_1$; Raman: $A_1 + B_1$

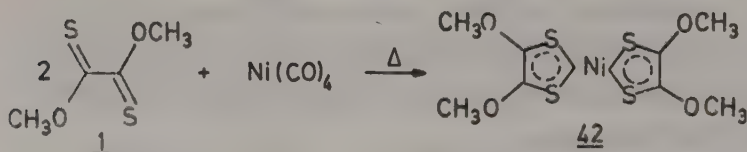
Das IR-Spektrum der Verbindung 41 zeigt im Erwartungsbereich bei 2002 cm^{-1} und bei 1935 cm^{-1} etwa gleichgroße Banden, so daß die Annahme eines cis konfigurierten Komplexes gerechtfertigt erscheint.

Ebenfalls gut zu vereinbaren mit dieser Struktur ist die Nichtäquivalenz der OCH_3 -Signale im NMR, die bei $\delta = 3,8\text{ ppm}$ und $\delta = 4,2\text{ ppm}$ beobachtet wird.

Die elementaranalytische Zusammensetzung deutet auf einen Neutralkomplex hin; eine Zuordnung bezüglich der Oxidationsstufe kann jedoch nur auf Grund magnetochemischer und polarographischer Untersuchungen getroffen werden, so daß diese Frage offen bleiben muß (vgl. auch Diskussion in Abschnitt 4.).

4.2. Umsetzung des DTOE 1 mit Nickeltetracarbonyl

Während die Umsetzung von DTOE 1 mit Molybdänhexacarbonyl nur auf photochemischem Wege möglich war, konnte die Bildung der Verbindung 42 unter thermischen Bedingungen erreicht werden. Bei der Zugabe von Nickeltetracarbonyl zu einer ätherischen Lösung der Verbindung 1 (-40°C) fielen sofort schwarzblaue Kristalle der analytischen Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_4\text{Ni}$ aus.



Das IR-Spektrum wies keine Banden auf, die das Vorhandensein von CO-Gruppen erkennen ließ. Das NMR-Spektrum zeigte erwartungsgemäß nur ein Singulett für die OCH_3 -Substituenten bei $\delta = 4,22$ ppm. Auch in diesem Falle kann man nur vermuten, daß der Neutralkomplex entstanden ist.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Thio- und wohl auch Tetrathioester der Oxalsäure als Liganden von Übergangsmetallkomplexen fungieren können. Die Zuordnung einer formalen Oxidationsstufe, sowie die Abklärung der elektronischen Struktur mit Hilfe der oben skizzierten Verfahren wie Polarographie, ESR-Spektroskopie, Kristallographie und Messung der Suszeptibilitäten, übersteigen den Rahmen der vorliegenden

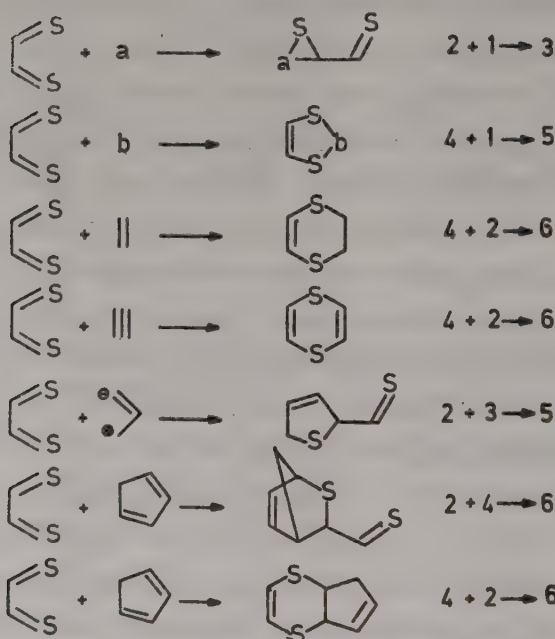
Arbeit. Interessante Anwendungsmöglichkeiten dieser Komplexe für die organische Chemie könnten sich aus ihrer Reaktivität in Diels-Alder-Reaktionen und aus der nucleophilen Angreifbarkeit des Dianions ergeben ⁶⁴⁾.

5. Cycloadditionen mit DTOE 1

Die Formulierung von Selektionsregeln für pericyclische Reaktionen durch WOODWARD und HOFFMANN ⁶⁶⁾ trug viel zu ihrem mechanistischen Verständnis bei. Dennoch sollte im Auge behalten werden, daß diese Selektionsregeln weder ein hinreichendes noch ein notwendiges Kriterium für den Ablauf einer Umsetzung sind. Ihre Existenz ergibt sich aus der Tatsache, daß man für die Erklärung eines Reaktionsablaufs neben sterischen und elektrostatischen Faktoren noch einen dritten, nämlich die Orbitalsymmetrie zu berücksichtigen hat. Diese drei Faktoren sind voneinander unabhängig und komplementär. Die kritiklose Anwendung der Woodward-Hoffmann-Regeln auf heteroatomhaltige Systeme ist nicht immer unproblematisch, da ein wesentliches Kriterium, nämlich der synchrone bzw. konzertierte Ablauf dieser Reaktionen nur in den wenigsten Fällen experimentell untersucht wurde. Gerade bei heterosubstituierten Systemen werden diese Auswahlregeln häufig durchbrochen, was sich am Beispiel photochemisch induzierter "Diels-Alder-Reaktionen" von 1,2-Diketonen und o-Chinonen ⁶⁷⁾ zeigen läßt. Folgt man der etwas weiter gefaßten, am Reaktionsprodukt

orientierten, Definition von HUISGEN ⁶⁸⁾, so sind die, in der Folge beschriebenen Umsetzungen, sicher als Cycloadditionen aufzufassen. Die Klassifizierung bezieht sich auf die Anzahl der beteiligten π -Orbitale.

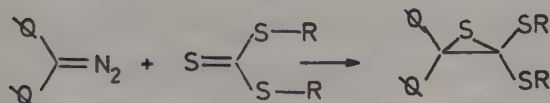
Betrachtet man nun die Systeme 1 und 2 rein formalistisch als schwefelsubstituierte Butadiene, so ergeben sich folgende mögliche Cycloadditionsprodukte:



Welche dieser Möglichkeiten realisiert werden, ist Gegenstand der nachfolgenden Untersuchungen.

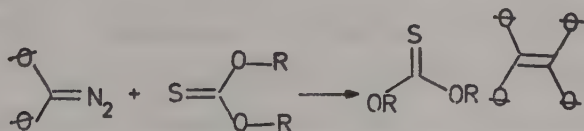
5.1. 2 + 1 $\longrightarrow$ 3 Cycloaddition

Es ist bekannt, daß sich Trithiokohlensäureester mit Diaryldiazomethanen, gemäß der nachstehenden Gleichung zu Thiiranen umsetzen lassen ⁶⁹⁾.



Als plausible Erklärung für dieses Verhalten kann man die intermediäre Bildung einer Carbenzwischenstufe annehmen. Arylsubstituenten begünstigen Triplett-Carben Reaktionen, was bedeutet, daß die Addition an Doppelbindungen nicht stereospezifisch verläuft.

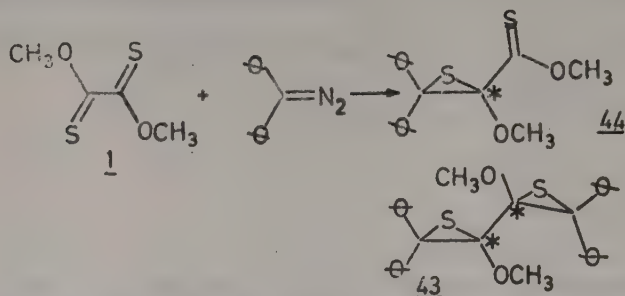
Überraschenderweise erhielten SCHÖNBERG et al. ^{69b)} bei der Umsetzung von Thionkohlsäureestern keine Thiiranprodukte.



Die Autoren führen dies auf eine "zersetzungskatalytische Wirkung" der Thionester zurück.

5.1.1. Umsetzung des DTOE 1 mit Diphenyldiazomethan

Bei der Zugabe von DTOE 1 zu einer Lösung des Diphenyldiazomethans in Petroläther bei Raumtemperatur trat alsbald eine mit der Entwicklung von Stickstoff verbundene Entfärbung des Reaktionsansatzes auf.



Aus der gelben Reaktionslösung kristallisierte die Verbindung 43 in ca. 40 % Ausbeute aus. Elementaranalyse, Massenspektrum und IR-Spektrum sind mit der vorgeschlagenen Struktur 43 zu vereinbaren.

Da das Dithiiranprodukt 43 über zwei Chiralitätszentren verfügt, können drei Stereoisomere auftreten: die SS- und RR-Form bzw. ein Racemat derselben, sowie die meso-Form SR. Racemat und meso-Form sollten als Diastereomere durch physikalische Methoden voneinander unterscheidbar sein.

Eine Inspektion der CMR- und NMR-Spektren zeigt, daß es sich bei der erhaltenen Verbindung 43 um kein Diastereomeren-gemisch handelt, also eine sterisch einheitliche meso-Form oder ein Racemat vorliegt. Im NMR-Spektrum beobachtet man ein Multiplett mit einem Schwerpunkt bei $\delta = 7,2$ ppm, sowie ein scharfes Singulett bei $\delta = 2,78$ ppm. Aufgrund der chemi-

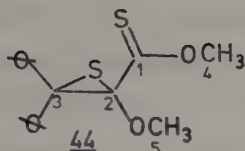
schen Verschiebung und der Integrale, rührt das Multiplett von den Phenylprotonen, das Singulett von den Methylprotonen der OCH-Gruppe her. Die starke Hochfeldverschiebung der OCH₃-Gruppen läßt sich, wie die Betrachtung am Molekülmodell deutlich zeigt, auf einen intramolekularen ASIS-Effekt durch die Phenylsubstituenten zurückführen. Im CMR-Spektrum findet man - wie zu erwarten - nur elf und nicht 22 Signale. Die chemischen Verschiebungen und J_{13CH} Kopplungskonstanten liegen im Erfahrungsbereich.

Den Versuch zur Klärung, welches Stereoisomer vorlag, wollte ich mit Hilfe eines chiralen Shiftreagenzes im NMR durchführen. Die Zugabe eines Europium-d-campher-Komplexes führte jedoch weder zu einer Aufspaltung, noch zu einer Verschiebung der Signale. Aus dem negativen Ausgang eines solchen Experimentes kann man nicht die Schlußfolgerung ziehen, daß es sich bei der isolierten Verbindung 43 um die meso-Form handelt. Da die Substanz kein optisches Drehvermögen aufweist, ist das Vorliegen eines reinen SS oder RR-Stereoisomers auszuschließen. Das andere Diastereomer der Verbindung 43 konnte in der zurückbleibenden Mutterlauge mit Hilfe des NMR nachgewiesen werden. Es zeigt eine noch größere Hochfeldverschiebung der OCH₃-Gruppe ($\delta = 2,48$ ppm) und läßt ebenfalls keine Aufspaltung bei Zugabe eines chiralen Shiftreagenzes erkennen. Bei der Bemühung dieses Isomer von dem Monothiran 44 auf säulenchromatographischem Wege abzutrennen, zersetzte sich dieses, so daß weder 44 noch das Diastereomer der Verbindung 43 rein isoliert werden konnten. Die Betrachtung am

Molekülmodell ergab für den Fall der meso-Form, daß die auf die OCH_3 -Gruppe einwirkenden Anisotropiekegel der Phenylringe einen größeren Abstand zu dieser Gruppierung aufweisen, als im Falle einer der Racemformen. Hieraus resultiert eine geringere Hochfeldverschiebung. Gut übereinstimmen würde diese Hypothese ebenfalls mit der Beobachtung, daß meso-Formen im allgemeinen energetisch günstiger sind, als die entsprechenden Racemate ⁷¹⁾, was sich in dem Produktverhältnis von ca. 2/3 meso-Form und ca. 1/3 Racemat widerspiegelt.

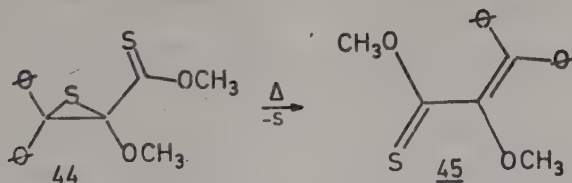
Es muß jedoch an dieser Stelle betont werden, daß diese Betrachtungen spekulativer Natur sind und einer Erhärtung durch die Isolation beider Diastereomere, sowie der Spaltung des Racemates bedürfen.

Das Monothiiranprodukt 44 fiel in der Mutterlauge von 43 an und konnte nur auf spektroskopischem Wege charakterisiert werden, da Versuche einer chromatographischen oder destillativen Reinigung stets zu 45 führten. Das NMR-Spektrum zeigt für die Phenylprotonen ein Multiplett mit einem Schwerpunkt bei $\delta = 7,4$ ppm und je ein Singulett bei $\delta = 3,61$ ppm ($\text{S}=\text{C}-\text{OCH}_3$) und bei $\delta = 3,38$ ppm ($^{\text{S}}\text{C}-\text{OCH}_3$). Das IR-Spektrum läßt die typischen Banden (1260 cm^{-1} und 1060 cm^{-1}) einer C=S-Gruppierung erkennen. Als weitere Stütze der postulierten Struktur 44 kann das entkoppelte CMR-Spektrum herangezogen werden, in dem sich, abgesehen von den aromatischen C-Atomen, 5 Signale zuordnen lassen.



1	211.3	ppm
2	95.3	ppm
3	65.9	ppm
4	59.5	ppm
5	57.7	ppm

Zum chemischen Strukturbeweis kann die thermische Zersetzungsreaktion genutzt werden. Beim trockenen Erhitzen auf 100°C wird die Verbindung 44 unter Abscheidung von Schwefel in die kristalline Verbindung 45 der elementaren Zusammensetzung $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ übergeführt.



Sowohl Massenspektrum, wie auch IR-Spektrum stimmen mit dieser Struktur überein. Die Lage der oben diskutierten Resonanzsignale im NMR-Spektrum zeigt eine deutliche Verschiebung; so treten nun die den OCH_3 -Gruppen zuzuweisenden Signale bei $\delta = 3,79\text{ ppm}$ ($\text{S}=\text{C}-\text{OCH}_3$) und bei $\delta = 3,70\text{ ppm}$ ($\text{C}=\text{C}-\text{OCH}_3$) auf.

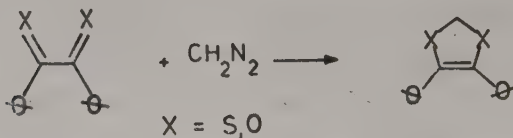
Die Stereochemie der Verbindung 44, die aufgrund eines chiralen Zentrums in zwei enantiomeren Formen R und S auf-

treten kann, ließ sich ebenfalls nicht mit Hilfe chiraler Shiftreagenzien aufklären. Die Tatsache, daß die Lösung der Verbindung 44 keine meßbare optische Aktivität aufweist, läßt jedoch den Schluß zu, daß ein Racemat entstanden ist.

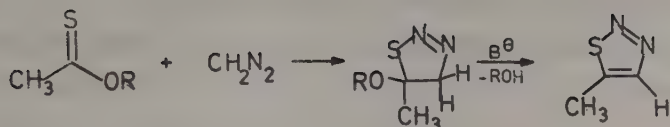
Zusammenfassend kann man feststellen, daß der DTOE 1 im Gegensatz zu den Beobachtungen von SCHÖNBERG ^{69b)} Cycloadditionen eingeht, wobei die Stereochemie der entstandenen Produkte 43 und 44 jedoch noch weiterer Untersuchungen bedarf.

5.2. 2 + 3 → 5 Cycloadditionen

In der chemischen Literatur finden sich Beispiele für 4 + 1 → 5 Cycloadditionen von Diazoalkanen mit 1,2-Diketonen ⁷²⁾.



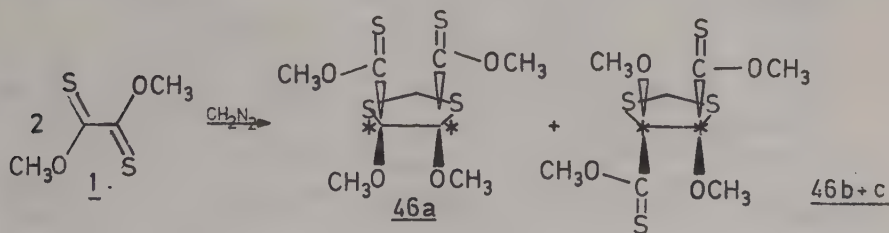
Ferner sind 3 + 2 → 5 Cycloadditionen von Diazoalkanen an Thiocarbonsäureester bekannt, die von THUILLIER und Mitarbeiter ⁷³⁾ näher untersucht worden sind.



Als Produkte bei den oben angeführten Thiocarbonsäureestern isolierten diese Autoren hauptsächlich Thiadiazolderivate. Das Entstehen dieser Verbindungen läßt sich formal auf eine Cycloaddition zwischen einer Thiocarbonylgruppierung und einer Diazoalkanverbindung als 1,3-dipolare-Komponente zurückführen.

5.2.1. Umsetzung des DTOE 1 mit Diazomethan

Bei der Umsetzung des DTOE 1 mit Diazomethan in ätherischer Lösung konnte ich, in etwa 70 % Ausbeute, zwei kristalline Verbindungen rein gewinnen. Diese offensichtlich isomeren Produkte schienen keiner der oben beschriebenen Reaktionsvarianten zuzugehören.



Die Summenformel $C_9H_{14}O_4S_4$ der Stereoisomeren ergibt sich sowohl aus elementaranalytischen Daten wie auch aus der Hochauflösung des Molekülpeaks im Massenspektrum.

Das massenspektrometrische Zerfallsschema bestätigt den Strukturvorschlag.

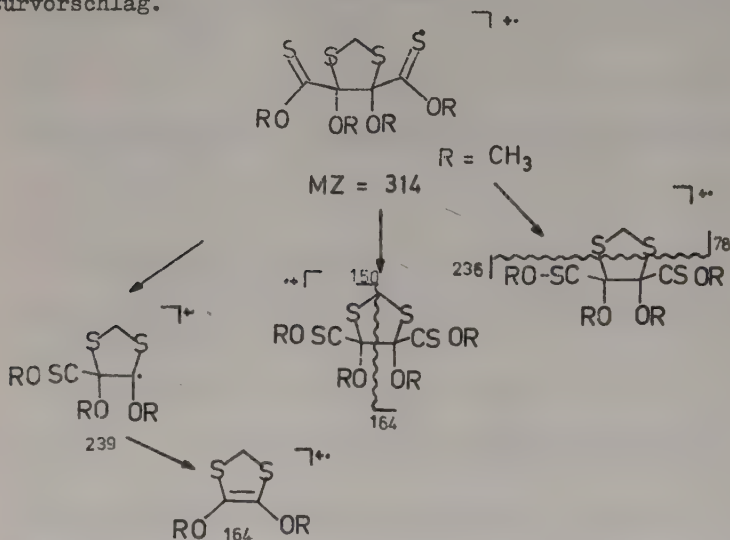
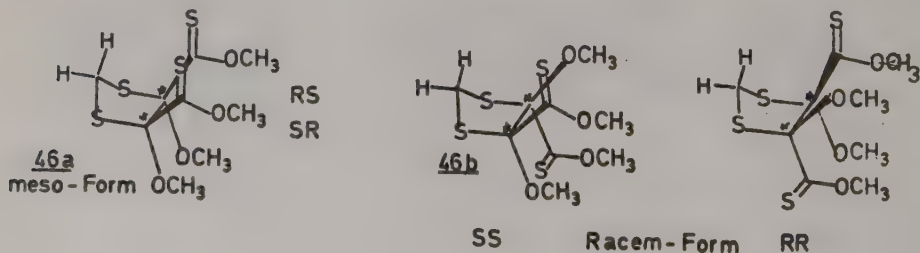


Abb. 15 : Massenspektrometrisches Zerfallsschema der Verbindung 46 (70 eV)

Die Verbindung 46 kann wiederum in drei stereoisomeren Formen auftreten.



Eine Zuordnung der getrennten Diastereomeren ergibt sich aus dem NMR-Spektrum. Die Protonen der ringständigen Methylen-Gruppe müssen auf Grund der unterschiedlichen chemischen Umgebung im Falle der meso-Form (Spiegelebene) zu einem AB-System aufspalten, während diese Protonen in der Racemform (C_2 -Achse) als Singulett auftreten sollten.

Dies wird in der Tat durch das Experiment bestätigt. Die Verbindung 46a zeigt zwei scharfe Singulets bei $\delta = 4,08$ ppm ($S=C-OCH_3$) und bei $\delta = 3,5$ ppm ($C-OCH_3$), sowie ein AB-System bei $\delta = 3,91$ ppm $J_{AB} = 10$ Hz (CH_2).

Das Racemat der enantiomeren Formen 46b und 46c weist drei Singulets im Integralverhältnis = 3:1:3 auf, die bei $\delta = 4,11$ ppm ($S=C-OCH_3$), $\delta = 3,91$ ppm (CH_2) und bei $\delta = 3,4$ ppm zur Resonanz kommen.

Die entkoppelten CMR-Spektren erbringen einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der vorgeschlagenen Strukturen. Beide Diastereomeren sollten fünf Signale liefern, die nur geringfügig unterschiedliche chemische Verschiebungen aufweisen.

	<u>46a</u>	<u>46b+c</u>
1	212.8	209.9 [ppm]
2	111.4	113.3
3	60.5	60.1
4	55.8	53.0
5	28.5	29.0

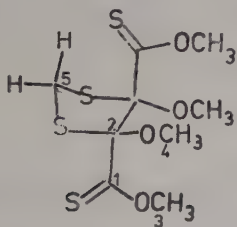
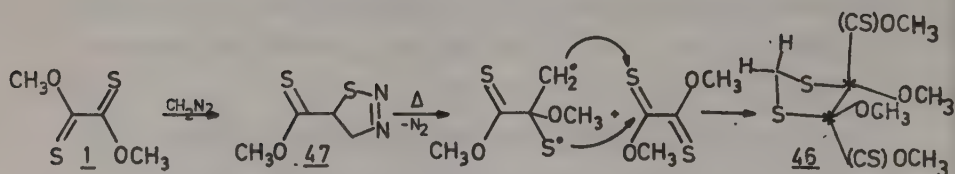


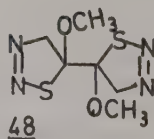
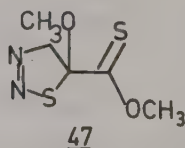
Abb. 16 : Zuordnung der CMR-Signale von 46a und 46b + c

Die Richtigkeit dieser Überlegung folgt aus dem Experiment, die Abbildung 16 gibt die Zuordnung der CMR-Signale wieder.

Das Auftreten der Diastereomeren 46a und 46b + c in einem Verhältnis von ca. 2/3 zu 1/3 läßt sich zwanglos mit einer $2 + 3 \longrightarrow 5$ Cycloaddition des Diazomethans an den DTOE 1 erklären. Es ist bekannt ^{73a)}, daß Thiadiazoline, wie z.B.



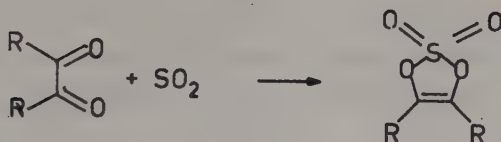
das Primäraddukt 47, leicht Stickstoff abspalten. Durch Angriff einer hypothetischen Diradikalzwischenstufe an einem weiteren Molekül DTOE würde dann das 1,3-Dithiolprodukt 46 gebildet werden können. Als Stütze für diesen postulierten Reaktionsweg kann die Tatsache angesehen werden, daß es mir im Rahmen meiner Diplomarbeit ⁵⁸⁾ gelungen ist, ein Gemisch der Verbindungen 47 und 48 bei -100°C abzufangen und massen- sowie IR-spektroskopisch zu charakterisieren.



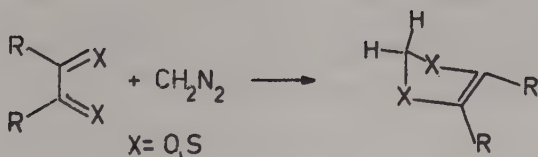
5.3. 4 + 1 $\longrightarrow$ 5 Cycloadditionen

Cycloadditionen bei denen heterocyclische Fünfringsysteme im Sinne einer 4 + 1 $\longrightarrow$ 5 Umsetzung entstehen, sind schon seit längerem bekannt. Eine Übersicht findet sich unter Lit.⁶⁷⁾.

1,2-Diketone setzen sich mit Schwefeldioxid zu Sulfonyldioxolen um.

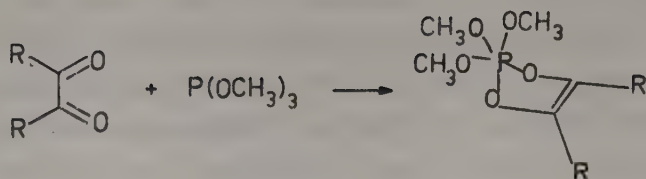


1,2-Dithioketone reagieren mit Carbenen zu den entsprechenden 1,3-Dithiolen.

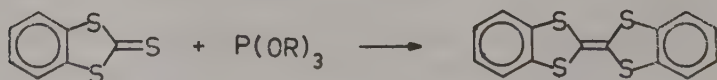


Diese Reaktion wird, wie aus den vorausgegangenen Versuchen ersichtlich ist, bei den DTOE nicht beobachtet.

Die Umsetzung von trivalenten Phosphorverbindungen mit 1,2-Dicarbonylen führt zu 1,3,2-Dioxaphospholen.



Die Reaktion, die von BIRUM und DEVER ⁷⁴⁾ sowie KUKHTIN ⁷⁵⁾ erstmalig beschrieben wurde, ist gut untersucht. RAMIREZ ⁷⁶⁾ und die oben zitierten Autoren haben überzeugend bewiesen, daß in diesen Verbindungen der Phosphor tatsächlich in penta-kovalenter Bindung vorliegt. Die Untersuchung von 1,3,2-Dithiaphospholen ist daher auch aus theoretischer Sicht interessant. Zu befürchten war jedoch eine Desulfurierung des DTOE 1, wie sie von COREY ⁷⁷⁾ an cyclischen Trithiocarbonaten beobachtet worden war.



5.3.1. Umsetzung des DTOE 1 mit Trimethylphosphit
und Triphenylphosphin

Bei der Reaktion des DTOE 1 mit Trimethylphosphit unter Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluß konnte stets nur das Produkt der SCHÖNBERG-Umlagerung isoliert werden. Der DTOE 1 lagerte sich zum Dithiolester 8 der Oxalsäure um.

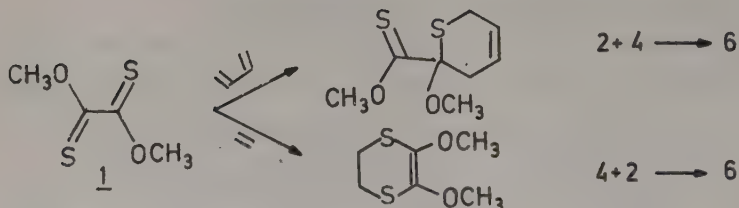


Die Umsetzung mit Triphenylphosphin unter analogen Bedingungen lieferte das nämliche Produkt. In keinem Falle konnte die Bildung cyclischer Produkte nachgewiesen werden. Es ergaben sich auch keine Hinweise auf das Ablaufen der Desulfurierungsreaktion. Wahrscheinlich fungieren die trivalenten Phosphorverbindungen als Lewis-Säuren, die die Umlagerung zum Dithiolester 8 katalysieren.

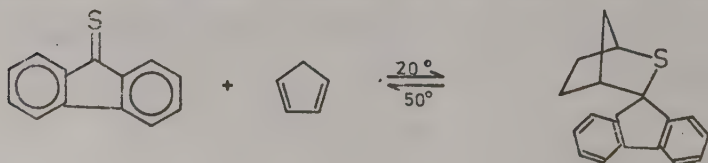
Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der DTOE 1 offensichtlich keine $4 + 1 \longrightarrow 5$ Cycloadditionen eingeht. Ob dies auf die nichtplanare Geometrie des Moleküls, oder auf elektronische Gründe zurückzuführen ist, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

5.4. $4 + 2 \longrightarrow 6$ Cycloadditionen

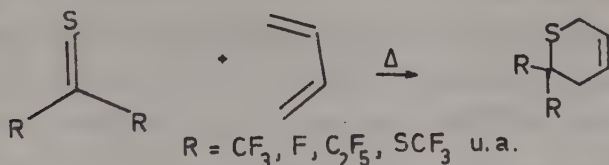
Bezüglich der $4 + 2 \longrightarrow 6$ Cycloadditionen sollte das zur Diskussion stehende System 1 ein ambivalentes Verhalten aufweisen.



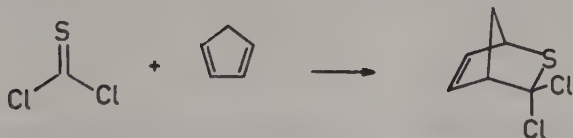
Zum einen könnte es im Sinne eines "Dienophils" mit Dienen zu substituierten Thiinen abreagieren. Beispiele für Reaktionen von Carbonyl- und Thiocarbonylverbindungen unter diesem Aspekt sind in der Literatur bekannt ⁷⁸⁾. Die Cyclopentadienaddukte labiler Thioketone werden als Präkursoren dieser Verbindungen eingesetzt ⁷⁹⁾, da sie schon bei 50° C im Sinne einer Retro-Diels-Alder-Reaktion in die Ausgangskomponenten zerfallen.



MIDDLETON ^{79a)} untersuchte eine ganze Reihe fluor- und perfluoralkylsubstituierter Thiocarbonsäurederivate, die sich durch eine starke Aktivierung der C=S-Bindung auszeichnen. Ihre erhöhte Reaktivität äußerte sich darin, daß die Bildung von "Diels-Alder-Produkten" schon bei -78°C zu verzeichnen war.

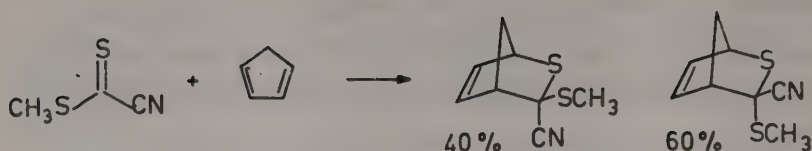


Auf diesem Wege erhielt JOHNSON ⁸⁰⁾ auch 2-Thiabicyclo[2.2.1]heptanderivate.

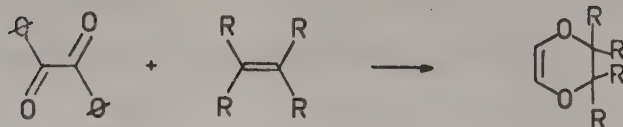


Auf einem analogen Syntheseweg wurden von FOLLI ⁸¹⁾ hexadeuterierte 2-Thiabicyclo[2.2.1]heptane erst kürzlich dargestellt.

VYAS und HAY ⁸²⁾ verwandten Methylcyanodithioformiat als Philodien und bestimmten das Isomerenverhältnis NMR-spektroskopisch.



Über die Verwendung von 1,2-Dithiocarbonylderivaten als "Dienkomponente" bei Cycloadditionsreaktionen ist meines Wissens noch nichts bekannt geworden, obschon 1,4-Cycloadditionen von o-Chinonen und 1,2-Diketonen zu 1,4-Dioxenverbindungen durch PFUNDT und SCHENK ⁸³⁾ intensiv bearbeitet worden sind.



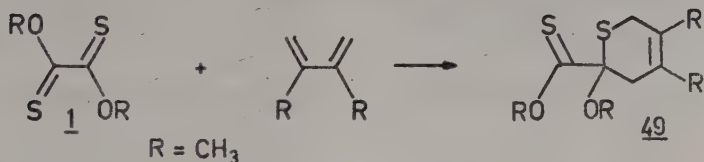
Die nach SCHÖNBERG ⁸⁴⁾ benannte Reaktion versagt bei klassischen "Dienophilen" wie Maleinsäureanhydrid. Elektronenreiche Olefine lassen sich sowohl thermisch wie auch photochemisch gemäß dem oben angegebenen Schema umsetzen. Dabei zeigen o-Chinone verständlicherweise eine höhere Reaktivität als die offenkettigen 1,2-Diketone.

Der Mechanismus dieses photochemischen und thermischen Ringschlusses zu den 1,4-Dioxenderivaten ist noch nicht vollständig geklärt. Von verschiedenen Autoren ⁷⁸⁾ wird jedoch ein

nicht konzertierter, über eine Biradikalzwischenstufe verlaufender, Reaktionsweg angenommen. Damit wäre im strengen Sinne der Definition eine Bezeichnung dieser Umsetzung als Diels-Alder-Reaktion nicht gerechtfertigt.

5.4.1. Umsetzung des DTOE 1 mit Dimethylbutadien

Bringt man den DTOE 1 mit 2,3-Dimethylbutadien in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 zur Reaktion, so kann in quantitativer Ausbeute das substituierte Thiinderivat 49 gewonnen werden.



Die Struktur der Verbindung 49 wird in eindrucksvoller Weise durch das CMR-Spektrum (Abb. 17) bestätigt.

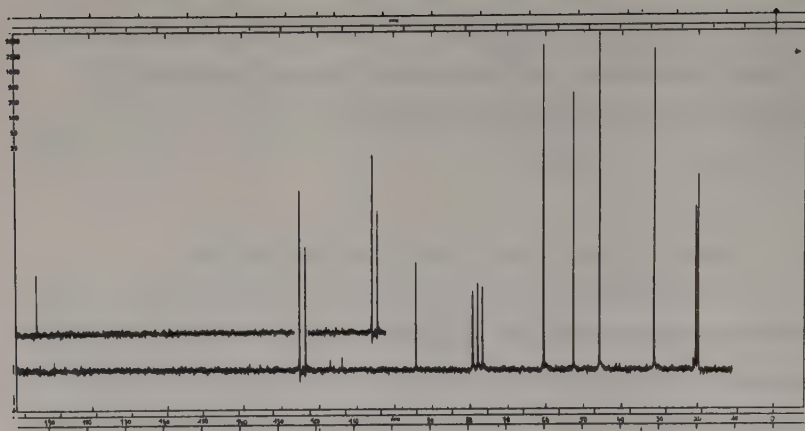
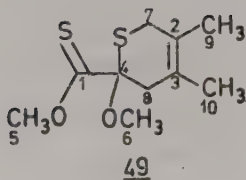


Abb. 17 : CMR-Spektrum der Verbindung 49
(entkoppelt; CDCl_3)

Eine Zuordnung der Signale kann wie folgt getroffen werden:

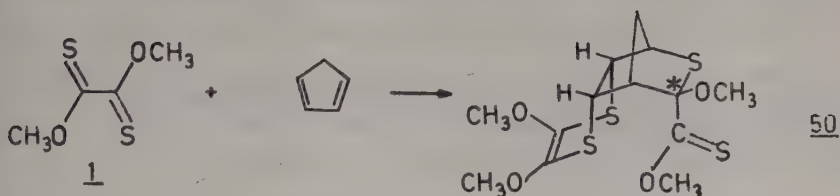


Signal	Chem.Vers. (ppm)	Koppl.Konst. (Hz)	
1	219,4	$^3J = 6,5$	Q
2	124,3	M	
3	122,7	M	
4	93,6	M	
5	59,9	$^1J = 145,5$	Q
6	52,2	" = 143,2	Q
7	45,4	" = 129,5	T
8	31,1	" = 134,2	T
9	20,0	" = 126,2	Q
10	19,5	" = 126,5	Q

Die Verbindung 49 fällt wegen eines Chiralitätszentrums am Atom 6 als Racemat an, wie aus der nicht vorhandenen optischen Aktivität einer chloroformischen Lösung dieser Substanz zu schließen war.

5.4.2. Umsetzung des DTOE 1 mit Cyclopentadien

Ein weiteres Beispiel für den $2 + 4 \rightarrow 6$ Reaktionstyp stellt die Umsetzung des DTOE 1 mit Cyclopentadien dar.



Überraschenderweise konnte ich jedoch kein 1:1-Addukt erhalten. Auf Grund der elementaranalytischen und massenspektrometrischen Daten war die Verbindung 50 als 2:1-Addukt entstanden. Das komplexe NMR- und das CMR-Spektrum ließen den Schluß zu, daß hier ein Isomerengemisch vorlag. Durch fraktionierte Kristallisation gelang es mir, ein Isomeres rein zu erhalten. Das CMR-Spektrum dieses Isomers (Abb. 18) kann wie folgt interpretiert werden:

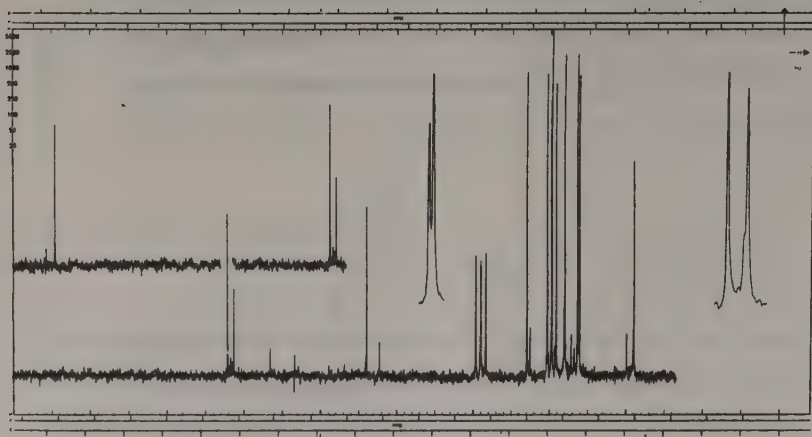
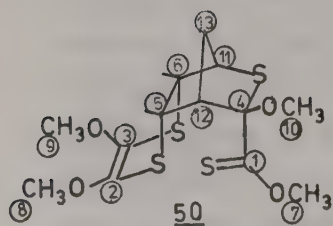
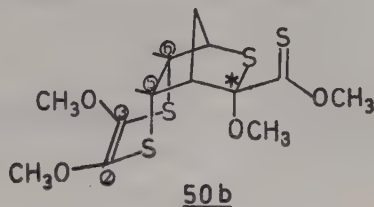
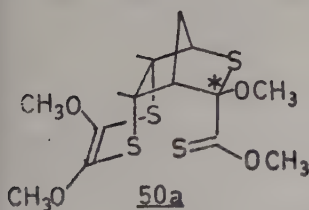


Abb. 18 : Entkoppeltes CMR-Spektrum der Verbindung 50
(CDCl₃)



Signal	Chem.Vers. (ppm)	Koppl.Konst. (Hz)	
1	214,1	$^3J = 5$	Q
2	143,1	-	M
3	141,4	-	M
4	106,9	-	M
5	65,36	$^1J = 160,1$	D
6	60,12	" = 160,2	D
7	59,02	" = 150	Q
8	58,92	" = 146	Q
9	57,81	" = 146	Q
10	55,58	" = 145	Q
11	52,30	" = 153	D
12	51,79	" = 150	D
13	37,65	" = 137	T

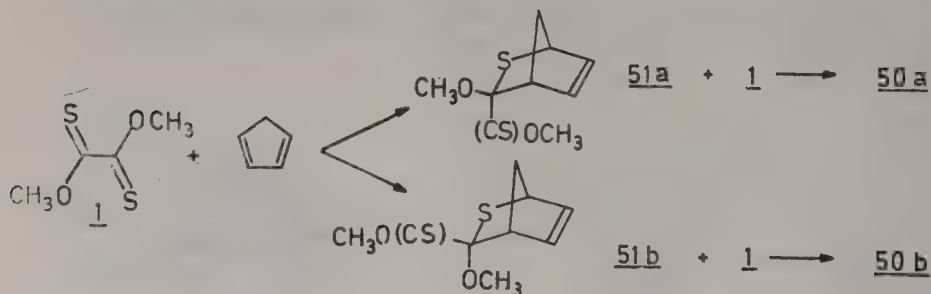
Für die Zuordnung der Verbindung 50a als endo, endo-Isomer waren zwei Überlegungen ausschlaggebend. WÜTHRICH, MEIBOOM und SNYDER ⁸⁵⁾ fanden, daß die J_{CH} -Kopplungskonstanten für Methylenprotonen in bicyclischen Ringsystemen von deren endo, bzw. exo-Orientierung abhängig ist. Bei Experimenten an Bicyclobutanen mit nematischen Lösungsmitteln erhielten sie für exo-Substitution einen Wert von $J_{CH} = 153$ Hz, für endo $J_{CH} = 169$ Hz. Bedauerlicherweise liegen keine Erfahrungswerte für Thiabicycloheptane vor, jedoch erscheint die Annahme einer endo-Konfiguration für 50a an den Atomen 5 und 6 auf Grund der Kopplungskonstanten $J_{CH} = 160$ Hz in Analogie zu den oben zitierten Werten nicht unplausibel. Eine weitere Erhärtung dieser Hypothese ergibt sich aus der Tatsache, daß die chemischen Verschiebungen der Atome 2 und 3 eine Differenz von 1,7 ppm aufweisen, während sie im endo, exo-Isomer 50b lediglich durch eine Differenz von 0,4 ppm getrennt sind.



Die Betrachtung am Modell lehrt, daß für diesen Effekt nur eine endo-ständige Thiocarboxylgruppierung verantwortlich gemacht werden kann, in deren Anisotropiekegel das C-2 zu tieferem Feld verschoben wird.

Zur weiteren Beweisführung wären NMR-Doppelresonanz-Experimente von Interesse gewesen. Diese konnten aber wegen des zu geringen Abstands der Signale voneinander (<60 Hz) nicht durchgeführt werden. Die Messung eines NOE-Effekts zur Konfigurationsbestimmung am Atom 4 ist in Aussicht genommen.

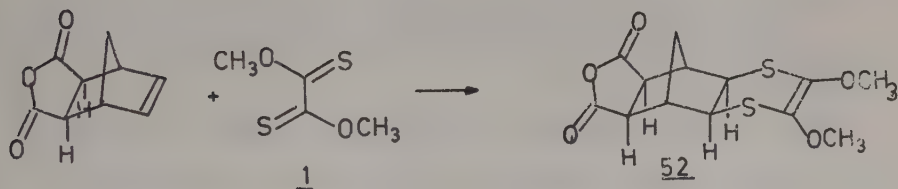
Faßt man diese Ergebnisse zusammen, so ist bei der Umsetzung des DTOE 1 mit Cyclopentadien ein Gemisch von ca. 50 % endo, endo-Isomer 50a und 50 % endo, exo-Isomer 50b entstanden. Als Erklärung für dieses Verhalten muß man zwei aufeinander folgende Cycloadditionen vermuten, wobei zuerst eine $2 + 4 \longrightarrow 6$ Cycloaddition zum Thiabicyclohepten-derivat 51 erfolgen sollte, in der der DTOE 1 als Dienophil auftritt. Das Produkt 51 sollte seinerseits als Dienophil zu einer weiteren $4 + 2 \longrightarrow 6$ Cycloaddition befähigt sein.



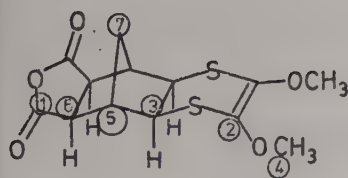
Die Richtigkeit dieser Überlegung wollte ich durch weitere $4 + 2 \longrightarrow 6$ Cycloadditionen an Norbornenderivaten überprüfen.

5.4.3. Umsetzung des DTOE 1 mit Norbornen-(5)-dicarbonsäure-2,3-anhydrid

Kocht man *exo*-Norbornen-(5)-dicarbonsäure-2,3-anhydrid vom Fp. 144° C (Lit. ⁸⁶): Fp. 143° C) und DTOE 1 in Methylencchlorid mehrere Stunden am Rückfluß, so bildete sich eine kristalline Verbindung, der die Struktur 52 zukommt. Die Kopplungskonstante an den neuen Methin-C-Atomen beträgt 155 Hz und spricht damit für eine *exo*-Konfiguration des neuen Ringes.



Das CMR-Spektrum läßt sich folgendermaßen interpretieren:



52

Signal	Chem. Vers. (ppm)	Koppl. Konst. (Hz)	
1	170,07	-	S
2	142,06	-	S
3	59,36	¹ J = 154	D
4	56,88	" = 146	Q
5	49,51	" = 148	D
6	46,86	" = 155	D
7	38,72	" = 137	T

Das Auftreten von exo-Verbindungen wird bei Norbornen und dessen Derivaten auf eine sterische Additionslenkung seitens des Dienophils zurückgeführt. Da die sterische Hinderung durch die Methylenbrücke geringer ist, als die durch eine Äthylenbrücke hervorgerufene, werden bevorzugt exo-Produkte gebildet ^{78b}).

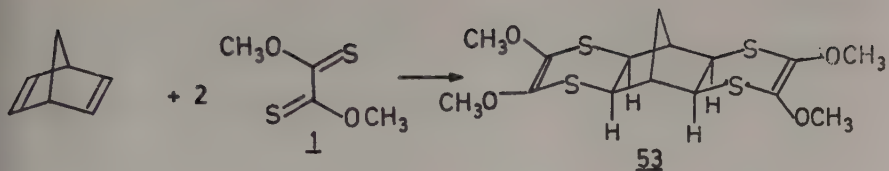
Das Ergebnis der Versuche mit Norbornendicarbonsäureanhydrid bestätigt unsere Hypothese bezüglich des zweistufigen Verlaufs der Bildung von 50.

Ebenfalls erfreulich ist die Erhärtung des Verdachts, daß die J_{CH} -Kopplungskonstanten empfindlich gegenüber endo- und exo-Substitution reagieren. Kopplungskonstanten im Bereich von $J_{CH} = 155$ Hz scheinen für exo-substituierte Bicycloheptane charakteristisch zu sein.

Zur weiteren Stützung dieser Hypothese wollte ich wiederum NMR Doppelresonanz-Experimente durchführen, als unabhängigen Beweis für die Richtigkeit des Strukturvorschlages. Diese Vorhaben scheiterten wie bei der Verbindung 50 an der zu geringen Differenz der chemischen Verschiebungen. Um dieses Ziel zu erreichen, versuchte ich ein symmetrisches Norbornanderivat herzustellen.

5.4.4. Umsetzung des DTOE 1 mit Norbornadien

Nach mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluß, fielen aus einer Lösung von DTOE 1 und Norbornadien in Methylenchlorid, weiße Kristalle der Struktur 53 aus.



Massenspektrum und Elementaranalyse deuten auf ein 2:1-Addukt hin. Das CMR-Spektrum (Abb. 19) bestätigt die Erwartung, daß hier ein exo, exo-Norbornan-Derivat vorliegt.

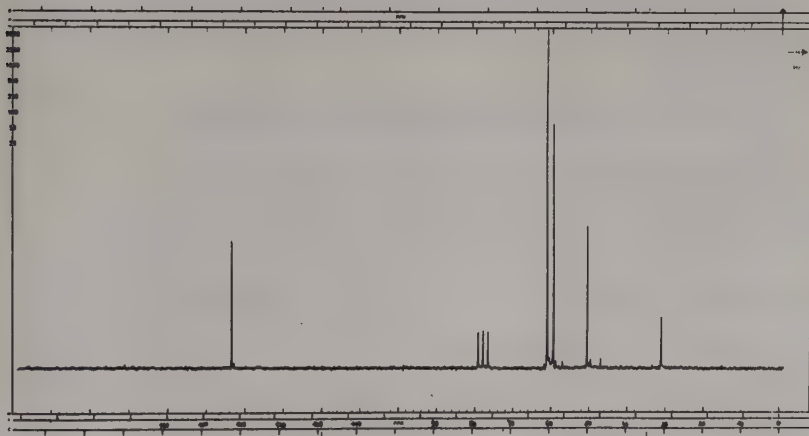
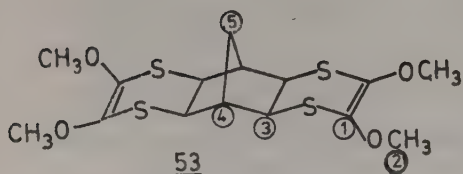


Abb. 19 : Entkoppeltes CMR-Spektrum der Verbindung **53** (CDCl_3)

Die Interpretation des CMR-Spektrums lässt sich wie folgt vornehmen:



Signal	Chem. Vers. (ppm)	Koppl. Konst. (Hz)	
1	142,44	$^3J = 5$	Q
2	60,71	$^1J = 146$	Q
3	59,02	" = 155	D
4	50,28	" = 146	D
5	30,90	" = 138	T

Auch in diesem Beispiel findet man für die Atome 3 eine Kopplungskonstante von $J_{CH} = 155$ Hz, was auf ein exo,exo-Derivat schließen lässt.

Im 60 MHz- 1H -NMR-Spektrum kommen die OCH_3 -Gruppen bei $\delta = 3,72$ ppm zur Resonanz, das $AA'BB'X_4$ -System des Norbornengerüsts zeigt drei nicht aufgelöste Multipletts bei $\delta = 3,48$ ppm (4 endo-ständige H-Atome), $\delta = 2,58$ ppm (Methylenbrücke) und bei $\delta = 2,40$ ppm (Brückenkopfatome). Das Integralverhältnis ergibt sich zu 12:4:2:2. Das 100 MHz 1H -NMR ermöglicht die Zuordnung der Methylenbrücken-protonen, da diese zu einem etwas verbreiterten Triplet aufgelöst werden.

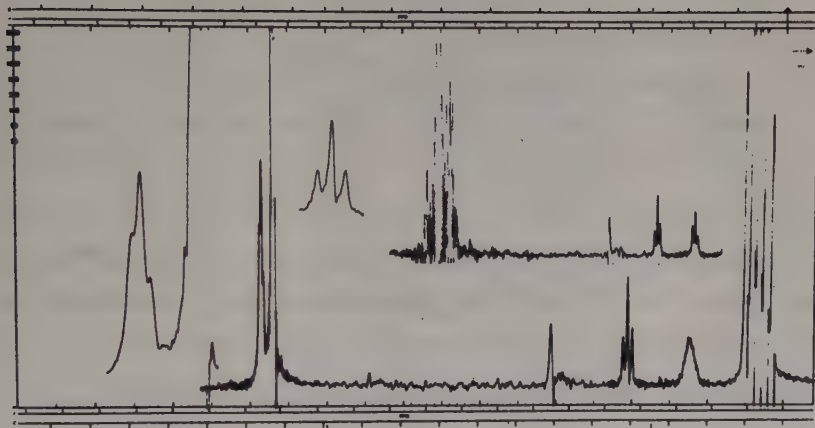
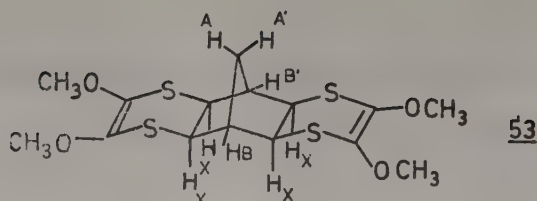


Abb. 20 : ^1H -NMR-Doppelresonanzexperimente ausgeführt
an der Verbindung 53 (d_6 -Aceton)

Die Doppelresonanzexperimente ⁺) (s. Abb. 20) bestätigen die Annahme, daß das System in der *exo,exo*-Konfiguration vorliegt. Entkoppelt man die X-Protonen, so zeigt das resultierende A_2B_2 -System zwei Triplets mit einer Kopplungskonstanten $J_{\text{AB}} = 1,5 \text{ Hz}$. Die Spinsättigung der Protonen B führt zu verbreiterten Singulets für die Signale von A und X. Die Entkopplung von A ergibt ein $\text{BB}'\text{X}_4$ -System, das sich in

⁺) Ich danke Herrn Dr. R. Matusch für die Ausführung dieser Versuche am Kernresonanzgerät Varian XL-100 .



erster Näherung als ein Triplett und Quintett zu erkennen geben sollte. Die vicinale Kopplungskonstante $J_{BX} = 0,55$ Hz ist charakteristisch für endo-ständige H-Atome an Bicyclo [2.2.1] heptan-systemen und stimmt gut mit den Erfahrungswerten überein ⁸⁷⁾.

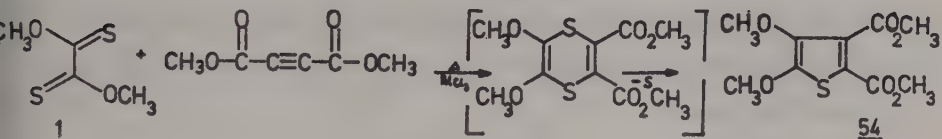
Damit ist die Beweiskette geschlossen. Die J_{13CH} -Kopplungskonstanten scheinen zumindest im Falle der Bicyclo [2.2.1] heptanderivaten eine empfindliche Sonde für endo, bzw. exo-Substitution zu sein. Es ist sicher lohnenswert diesen Aspekt weiterzuverfolgen.

Zusammenfassend kan man feststellen, daß der DTOE 1 mit Norbornen-Derivaten $4 + 2 \longrightarrow 6$ Cycloadditionsreaktionen eingeht, wobei auf Grund einer sterischen Additionslenkung seitens der "En"-Komponente bevorzugt das exo-Isomere gebildet wird.

5.4.5. Weitere Umsetzungsversuche des DTOE 1 als
"Dien-komponente" mit Alkinen

Es ist zwar bekannt, daß Dienophile mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungen eine um den Faktor 20 geringere Additions-geschwindigkeit bei Diels-Alder-Reaktionen zeigen als solche mit C=C-Bindungen ⁸⁸⁾. In der Literatur finden sich jedoch genügend Beispiele für Cycloadditionsreaktionen mit Aethin-derivaten als "Dienophile" ⁸⁹⁾.

Beim Erhitzen von Acetylendicarbonsäuredimethylester und DTOE 1 auf dem Wasserbad konnte ich nach dünn-schicht-chromatographischer Reinigung ein Produkt erhalten dem die Struktur 54 zukommt.

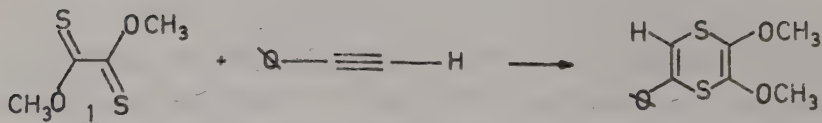


Die Bildung des substituierten Thiophens 54 kann man so verstehen, daß das primär gebildete, mit 8π -Elektronen anti-aromatische, 1,4-Dithiin sich unter Abspaltung von Schwefel zum aromatischen Thiophen-derivat weiter umsetzt.

Das gleiche Ergebnis, allerdings in wesentlich kürzerer Zeit und mit nahezu quantitativer Ausbeute, ließ sich durch die Zugabe von AlCl_3 als Katalysator erzielen. Der katalytische Effekt von Aluminiumchlorid auf die Diels-Alder-Reaktion

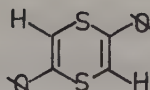
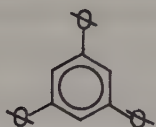
ist bekannt. Als mögliche Erklärung wird eine Komplexbildung zwischen der Lewissäure und dem Dienophil bzw. Dien diskutiert ⁹⁰⁾. Durch selektive photochemische Anregung der "Dienkomponente" DTOE 1 konnte gleichfalls die oben beschriebene Reaktion in Gang gesetzt werden. Nach den Woodward-Hoffmann-Regeln sind $\pi^4_s + \pi^2_s$ Cycloadditionen photochemisch verboten. Diese Beobachtung legt den Schluß nahe, daß es sich zumindest bei der hier betrachteten Reaktion nicht um einen synchronen Prozeß handelt. Das Verhalten des DTOE 1 erinnert an jenes der 1,2-Diketone und o-Chinone, die sich ebenfalls unter thermischen und photochemischen Bedingungen zu $4 + 2 \longrightarrow 6$ Cycloadditionsprodukten umsetzen lassen.

Die Umsetzung des DTOE 1 mit Phenylacetylen bedurfte wesentlich drastischerer Bedingungen. Nach der Zugabe von $AlCl_3$ und zehnstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad konnte ich nach mehrmaligem Chromatographieren Kristalle der Dithiin-Verbindung 55 rein gewinnen.



Die Tatsache, daß in diesem Falle das 1,4-Dithiin-Produkt isoliert werden konnte, rechtfertigt die Annahme der Bildung von 54 über diese Zwischenstufe.

Dünnschichtchromatographisch waren noch mindestens 10 weitere Produkte zu erkennen. Die nur geringfügig unterschiedlichen Rf-Werte verhinderten eine Isolierung der reinen Substanzen. Eine Bildung von Triphenylbenzol und 2,5-Diphenyl-1,4-Dithiin ist auf Grund spektroskopischer Befunde wahrscheinlich.



Diese Produkte gehen auf Nebenreaktionen der Aethin-komponente zurück.

5.4.6. Weitere Umsetzungsversuche von DTOE 1 mit Alkenen

Wie aus den vorangegangenen Experimenten ersichtlich ist, besteht nur eine formale Analogie zur Diels-Alder-Reaktion. Dieses Verhalten spiegelt sich auch in den Umsetzungsversuchen des DTOE 1 mit klassischen Dienophilen wider. Bekanntermaßen erhöhen Substituenten mit elektronenziehender Wirkung die Reaktivität des Philodiens ⁸⁸⁾. Zu meiner Überraschung konnte ich mit derartigen "En"-Komponenten in keinem Falle eine Reaktion mit dem DTOE 1 beobachten. Erfolglos blieben außerdem meine Bemühungen, durch Zugabe von AlCl_3 oder durch Bestrahlung eine Cycloaddition zu induzieren.

Bemerkenswert ist die Feststellung, daß auch "elektronenreiche" Olefine wie Enamine und Immoniumsalze, die mit Erfolg bei "Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf" als Dienophile eingesetzt wurden, keine Neigung zur Bildung von 1,4-Cycloadditionsprodukten erkennen ließen.

Olefine mit elektronenliefernden Substituenten gehen, wie eingangs diskutiert, mit 1,2-Diketonen und o-Chinonen leicht $4 + 2 \longrightarrow 6$ Additionen ein. Diese nach SCHÖNBERG benannte Umsetzung kann sowohl thermisch, wie auch photochemisch eingeleitet werden. Typische Vertreter dieses Olefintyps, wie Styrol, Stilben u. ä., gehen allerdings keine Umsetzung mit dem DTOE ein.

Die Abbildung 21 faßt die negativ verlaufenen Cycloadditionsexperimente zusammen.

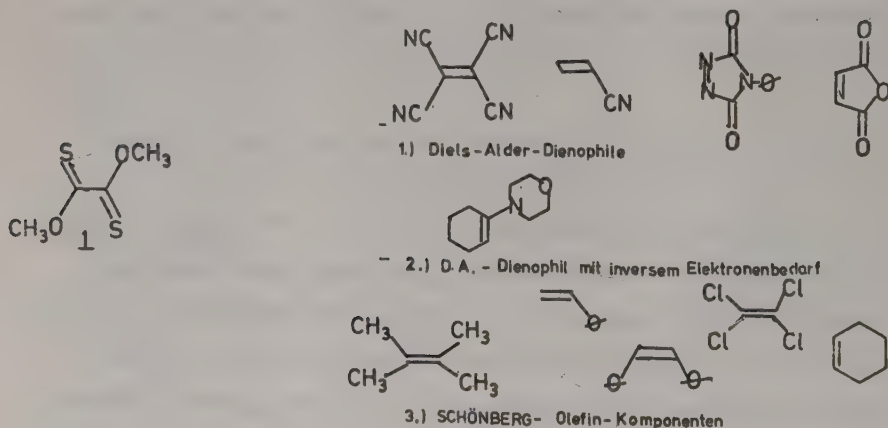


Abb. 21 : Negativ verlaufene Cycloadditionsexperimente mit DTOE 1

Nach den derzeitigen Ergebnissen ist die Tendenz der DTOE, $4 + 2 \longrightarrow 6$ Cycloadditionen einzugehen, auf die Klasse der Norbornen-Derivate begrenzt und kann nicht ohne weiteres verallgemeinert werden.

Dieser Sachverhalt ist im Rahmen klassischer Modellvorstellungen nicht zu verstehen. Eine Erklärungsmöglichkeit könnte sich aus der Betrachtung der an der Reaktion beteiligten Grenzorbitale ergeben. Nach FUKUI ⁹¹⁾ wird die größte Stabilisierung eines Übergangszustands mit den Orbitalen verzeichnet, die sich auf Grund ihrer Überlappung und der Lage der Energienniveaus am nächsten kommen.

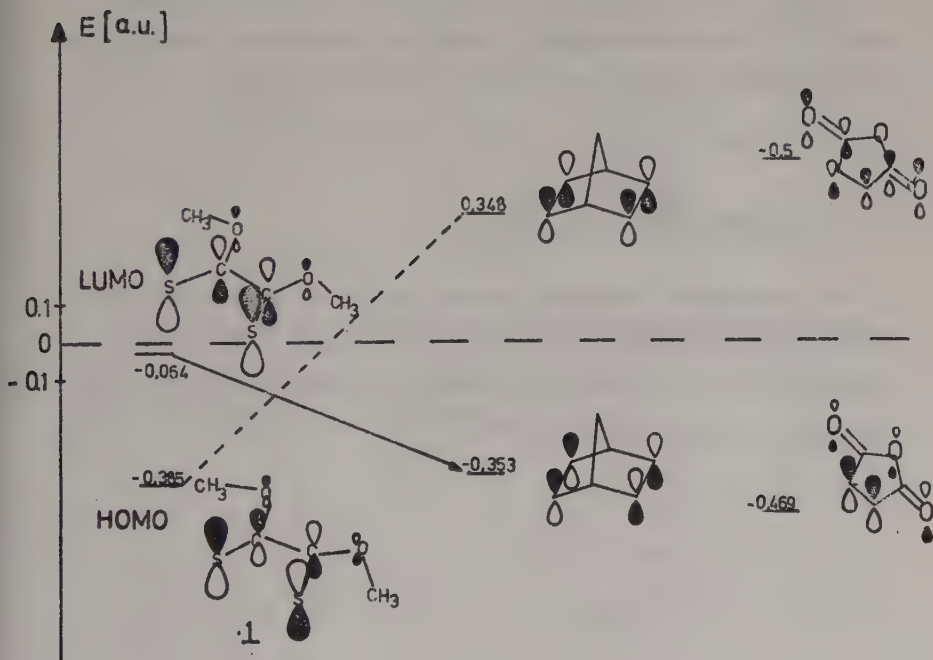


Abb. 22 : Grenzorbitale des DTOE 1, Norbornadien⁺), Maleinsäureanhydrid +)

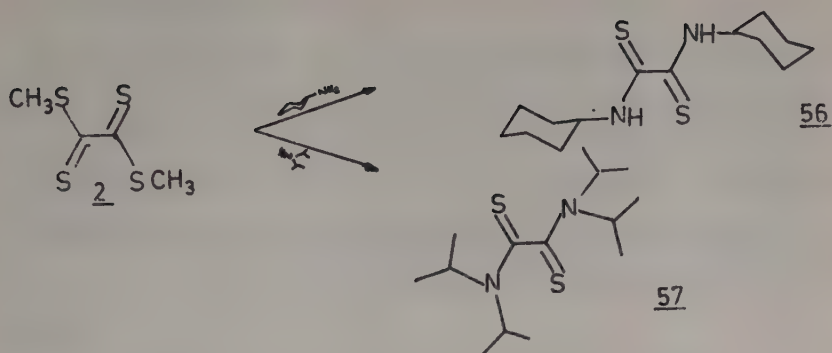
+) Entnommen aus Lit. ⁹²⁾, DTOE 1 berechnet nach CNDO 2

Eine halbquantitative Betrachtung (s. Abb. 22), die noch der Erhärtung durch detaillierte Berechnungen bedarf, zeigt für das Paar LUMO des DTOE $\leftrightarrow$ HOMO Norbornadien eine geringere Energiedifferenz der Grenzorbitale und damit größere Stabilisierung des Übergangszustandes, als sie beispielsweise bei dem Paar LUMO des DTOE $\leftrightarrow$ HOMO Maleinsäureanhydrids zu verzeichnen ist. Ob dies allerdings der einzige und ausschlaggebende Effekt ist, müssen mechanistische und quantenchemische Studien zeigen, die den Rahmen der vorliegenden Arbeit übersteigen.

Der über eine Biradikalzwischenstufe verlaufende Mechanismus von PFUNDT und SCHENK ⁸³⁾ erscheint nicht unplausibel, zumal bei einigen Beispielen sowohl ein thermisch wie auch photochemisch induzierter Ablauf zu beobachten war.

6. Umsetzungen mit dem TEOE 2

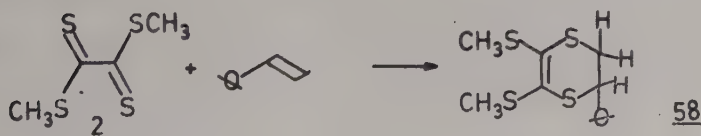
Zur chemischen Charakterisierung des TEOE führte ich einige beispielhafte Reaktionen durch. Die Umsetzung des TEOE 2 mit Aminen liefert die schon auf anderem Wege dargestellten Thioamide der Oxalsäure 56 und 57 ⁹³⁾.



Durch Reaktion mit Natriumäthylat konnte die Bildung des bekannten DTOE 1 erreicht werden.



Obwohl der DTOE 1 mit Styrol keine 1,4-Cycloaddition einging, ließ sich bei der analogen Umsetzung mit TDOE 2 das gewünschte 1,4-Dithiin-derivat 58 isolieren.



Die Reaktionsmöglichkeiten der Verbindung 2 sind damit nur angedeutet worden. Sicherlich lassen sich eine ganze Reihe interessanter Synthesen mit dieser Substanz verwirklichen. Besonders verheißungsvoll erscheint die größere Reaktivität von 2 bezüglich der oben skizzierten Cycloadditionen. Allerdings sind hierfür umfangreiche, an diese Arbeit anschließende Untersuchungen notwendig.

Zusammenfassung

Die in der Literatur 4,6,9) vorzufindenden Angaben über die Synthese des TTOE wurden erneut überprüft und lieferten, trotz einer Variation der Bedingungen, nicht die gewünschte Verbindung 2.

Im weiteren machte ich den Versuch, klassische Methoden zur Darstellung von Dithioestern auf eine Synthese des TTOE zu übertragen. Es scheiterten:

- a.) Die Schwefelung von Dithioloxalestern mit P_4S_{10}
- b.) Die Sulfhydrogenolyse von Diiminodithioloxalestern
- c.) " " " " -hydrochloriden
- d.) " " " " 1,2-Dialkanthiol-1,2-dipyrrolidino-äthylenium Salzen
- e.) Die Schwefelung von Tetrahalogendialkanthiol-äthanen
- f.) Die nucleophile Thioacylierung
- g.) Die Oxidation von Tetraalkanthiol-äthen

Die Reaktionsprodukte der oben beschriebenen Umsetzungen wurden aufgeklärt.

Anhaltspunkte für das Entstehen des TTOE ergaben sich bei der Sulfhydrogenolyse von sulfonylierten Diiminodithioloxalestern.

Mit Hilfe der photochemischen Decarbonylierung des 4,5-Dimethanthiol-1,3-dithiol-2-on konnte der TTOE 2 dargestellt werden. Die analytischen und spektroskopischen Daten befinden sich in voller Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur.

Im zweiten Teil dieser Arbeit konnte ich zeigen, daß DTOE von CH-aciden Verbindungen nucleophil angreifbar sind und für den Fall, daß sich cyclische Derivate ausbilden können, definierte Produkte liefern.

Die photochemische Anregung des DTOE führt, neben Polymeren, zu den Dithiooxalsäure-S-alkylestern.

Bei der Umsetzung mit Metallcarbonylen stellt der DTOE seine Eignung als Ligand von Übergangsmetallen unter Beweis.

DTOE zeigen bezüglich der Cycloadditionen eine vielfältige Palette interessanter Produkte. Während die Reaktion mit Diphenyldiazomethan Mono- und Dithiiran-derivate ergab, konnte ich mit Diazomethan substituierte 1,3-Dithiolane darstellen. Die Stereochemie dieser Produkte wird diskutiert. Bei der Umsetzung von DTOE mit trivalenten Phosphorverbindungen konnte ich keine $4 + 1 \longrightarrow 5$ Cycloadditionsprodukte erhalten, sondern nur das SCHÖNBERG-Umlagerungsprodukt. In $4 + 2 \longrightarrow 6$ Cycloadditionen lassen DTOE ein ambivalentes Verhalten erkennen. Der DTOE kann sowohl im Sinne einer "Dien"-Komponente, wie auch als "Dienophil" reagieren. Allerdings scheint die "Dien" Reaktivität des DTOE auf 1,4-Cycloadditionen mit Norbornen-derivaten begrenzt zu sein. Eine Erklärung dieses Verhaltens mit Hilfe qualitativer Grenzorbitalbetrachtungen wird erörtert.

Einige orientierende Versuche zum chemischen Verhalten des TEOE 2 werden gleichfalls berichtet.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen

Die Infrarot-Spektren (IR) wurden mit dem Modell 237 der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Die Meßwerte charakteristischer und anderer starker Banden sind in der allgemein üblichen Maßeinheit cm^{-1} (Wellenzahl) angegeben. Wenn nicht anders angegeben, stellte ich KBr-Preßlinge der zu untersuchenden Substanzen her.

Zur Vermessung der ^1H -NMR-Spektren dienten die Kernresonanzspektrometer T 60 und A 60 A der Fa. Varian Assoc.. Die ^{13}C -NMR-Spektren (CMR) wurden mit den Geräten CFT 20 und XL 100 der Fa. Varian registriert. Die in ppm angegebenen Werte beziehen sich auf die δ -Skala gegen TMS als internen Standard. Falls nicht anders angegeben, wurde Deuteriochloroform als Lösungsmittel verwandt. Die Meßtemperatur betrug 40°C . Folgende Abkürzungen wurden benutzt:
NMR = ^1H -NMR; CMR = ^{13}C -NMR; S = Singulett; D = Dublett; T = Triplett; Q = Quartett; H = Hügel; M = Multiplett.

Die massenspektrometrischen Untersuchungen (MS) erfolgten mit dem Gerät Varian MAT 111. Die hochaufgelösten Massenspektren wurden mit dem Gerät Varian MAT 311 registriert.

Zur Messung der Elektronenspektren (UV-VIS) standen die Geräte Zeiss Photometer PMQ II, Perkin-Elmer 127 und Beckmann Acta M VI zur Verfügung.

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden an den Geräten Perkin-Elmer Universal-Gaschromatograph Modell 900

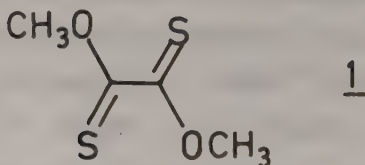
und am Perkin-Elmer Gaschromatographen Modell F 21 durchgeführt.

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden mit dem Leitz Schmelzpunktmikroskop ermittelt.

Die Bestimmung der Elementaranalysen erfolgte mit den Geräten 185-CHN-Analyser der Fa. Hewlett-Packard und CH-Gerät nach Dr. F. Salzer, CWH, der Fa. Labormatic/Wösthoff.

Die verwandten Lösungsmittel reinigte und trocknete ich nach den üblichen Verfahren.

1. Dithiooxal-O-säuredimethylester 1



Den Dithiooxal-O-säuredimethylester 1 stellte ich nach der allgemeinen Vorschrift von HOPPE ^{2,3)} her, er entsprach den dort angegebenen analytischen Daten.

K_{P14}: 81° C (Lit. ³⁾): K_{P11}: 79° C)

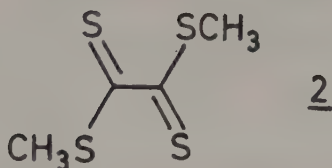
NMR: 4,18 (S = OCH₃)

IR: 2960, 1438, 1252, 1155, 1058, 874 (Film)

CMR: (d₆-Benzol) 204.82 (C=S) $^3J_{CH} = 5,3 \text{ Hz Q}$
 59.45 (OCH₃) $^1J_{CH} = 149.1 \text{ Hz Q}$

UV: 254 nm (lg ε = 4,06), 401 nm (lg ε = 2,20) n-Hexan.

2. Tetrathiooxalsäuredimethylester 2



Eine Lösung von 2,10 g (10 mmol) 37 in 100 ml Methylenchlorid wurde in einer Fallfilmapparatur der Fa. NORMAG mit einer Quecksilbermitteldrucklampe (TQ 150, Fa. Hanau) bis zur Beendigung der CO-Entwicklung bestrahlt. Nach dem Eindampfen im Vakuum reinigte man den Rückstand durch mehrfache präparative Schichtchromatographie an Kieselgel PF₂₅₄ 60 mit Tetrachlorkohlenstoff als Fließmittel. Die dunkelbraune Zone extrahierte ich jeweils mit Methylenchlorid. Der Extrakt wurde im Vakuum eingeengt und der Rückstand mehrfach aus Äther umkristallisiert:

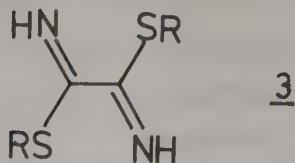
1,1 g (60 % d.Th.) dunkelbraune, übelriechende Kristalle.

Fp.: 71 - 72° C

Analyse: C₄H₆S₄ (182,332)

Ber.: 26,37 % C 3,29 % H 70,32 % S
 Gef.: 26,29 % C 2,91 % H 70,24 % S
 NMR: 2,66 (S = SCH₃)
 IR: 2980, 2900, 1415, 1400, 1050, 950, 776, 701.
 UV: 220 nm (lg ε = 3,85), 242 (lg ε = 3,71),
 266 (lg ε = 3,50), 312 nm (lg ε = 3,53),
 362 nm (lg ε = 3,80)
 CMR: 227,4 (C=S) Q: ³J_{CH} = 6,2 Hz
 21,6 (SCH₃) Q: ¹J_{CH} = 141,9 Hz
 MS: 182 (98,4 %), 135 (1,6 %), 118 (21,8 %),
 103 (28,6 %), 91 (100 %), 88 (73,9 %),
 76 (16,8 %), 45 (24,8 %), 44 (3,3 %).

3. Diiminodithiooxal-S-säuredialkylester 3



Die Diiminooxalsäuredithiolester 3 wurden nach der allgemeinen Vorschrift von WOODBURN ⁷⁾ aus den entsprechenden Thiolen und Dicyan unter der Katalyse von einem Tropfen n-Butylamin hergestellt.

3.1. Diiminodithiooxal-S-säuredimethylester 3a R = CH₃

Weißer Kristalle, die sich an der Luft braun verfärben,
löslich in Chloroform.

Ausbeute: 104,6 g (70,5 % d.Th.)

Fp.: 118° C (Lit. 7) Fp.: 118 - 119° C)

Analyse: C₄H₈N₂S₂ (148,2)

Ber.: 32,49 % C 5,43 % H 18,89 % N 43,26 % S

Gef.: 32,48 % C 5,43 % H 18,83 % N 43,17 % S

NMR: 2,18 (S = SCH₃)

9,86 (N = NH)

IR: 3260, 3240, 2920, 1595, 1425, 1330, 1205,

1180, 850, 765, 700.

3.2. Diiminodithiooxal-S-säurediäthylester 3b R = Et

Weißer Kristalle, von cyanartigem Geruch. Verfärben sich
beim Stehen an der Luft. Löslich in Chloroform.

Ausbeute: 113,0 g (50,1 % d.Th.)

Fp.: 52° C (Lit. 7) Fp.: 53° C)

Analyse: C₆H₁₂N₂S₂ (176,96)

Ber.: 40,96 % C 6,81 % H 15,90 % N 36,36 % S

Gef.: 40,41 % C 6,86 % H 15,63 % N 35,97 % S

NMR: 1,33 (T = CH₃)

2,90 (Q = CH₂S)

9,72 (H = NH)

IR: 3290, 2965, 2930, 2870, 1580, 1450, 1375, 1265,
1190, 970, 845, 790, 670.

3.3. Diiminodithiooxal-S-säurediphenylester 3c R = Ø

Weißer Kristalle, nach verbranntem Gummi riechend, die sich beim Stehenlassen an der Luft braun verfärben und leicht in Chloroform löslich sind.

Ausbeute: 133 g (50 % d.Th.)

Fp.: 136 - 137° C (Lit. 7) Fp.: 127 - 128° C)

Analyse: C₁₄H₁₂N₂S₂ (272,39)

Ber.: 61,73 % C 4,44 % H 10,28 % N 23,54 % S

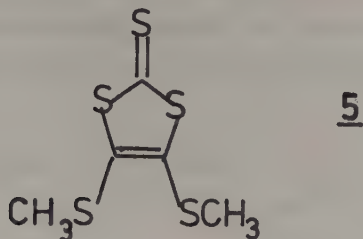
Gef.: 61,38 % C 4,18 % H 10,33 % N 23,43 % S

NMR: 7,51 (S = Ø)

9,70 (H = NH)

IR: 3240, 3050, 1605, 1595, 1470, 1440, 1190, 1145,
860, 845, 750, 718, 685.

4. 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-thion 5



Geänderte Vorschrift ³⁾:

In einen auf -80°C vorgekühlten 2l - Dreihalskolben mit KPG-Rührer kondensiert man 300 ml flüssigen Ammoniak ein und löst darin vorsichtig 23 g (1 mol) in kleine Stückchen geschnittenes Natrium auf. Unter Beibehaltung der Temperatur trieb ich 76,1 g (1 mol) Schwefelkohlenstoffdampf mit einem kräftigen Stickstoffstrom in das Reaktionsgefäß über. Nach beendeter Zugabe von CS_2 ließ man das Reaktionsgemisch langsam im Verlauf von zwei bis drei Tagen unter Rühren im Kühlbad auf Raumtemperatur aufwärmen. Anschließend wurden am Rotavapor Reste von Ammoniak und Schwefelkohlenstoff entfernt. Das zurückbleibende rotbraune Pulver wurde in 500 ml Äthanol gelöst und filtriert. In die äthanolische Lösung leitete man unter Kühlung des Reaktionsgemisches etwa 90 Minuten lang einen mäßig starken Strom von Methylchlorid ein. Nach einer weiteren Stunde wurde das überschüssige Methylchlorid durch Kochen auf dem Wasserbad vertrieben und das ausgefallene Natriumchlorid heiß abgenutscht. Beim Abkühlen

des Filtrats im Kühlschrank schieden sich 12,0 g des rohen Isotrithions 5 ab. Dieses Rohprodukt ließ sich durch Chromatographie an einer Kieselgel 60 -Säule (Fließmittel: Tetrachlorkohlenstoff) und Umkristallisation aus Methylenchlorid weiter reinigen.

Ausbeute: 10,6 g (14,7 % d.Th.)

Fp.: 104° C (Lit. ³⁾ Fp.: 101° C)

Analyse: $C_5H_6S_5$ (226,42)

Ber.: 26,52 % C 2,67 % H 70,81 % S

Gef.: 26,69 % C 2,47 % H 70,52 % S

NMR: 2,51 (S = SCH₃)

GMR: 210,61 (C=S)

135,90 (C=C) $^3J_{CH} = 4,7 \text{ Hz Q}$

19,28 (SCH₃) $^1J_{CH} = 141,1 \text{ Hz Q}$

IR: 2900, 1470, 1418, 1315, 1055, 1030, 965, 900.

4.1. Gaschromatographische Untersuchung

5,0 g des methylierten Reaktionsgemisches von 5 wurden zur Abtrennung polymerer Bestandteile über eine 20 cm x 2 cm Säule von Kieselgel PF 60 chromatographiert und mit Chloroform eluiert. Das Eluat engte ich auf 100 ml ein.

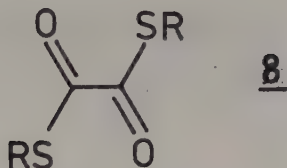
Gaschromatographische Bedingungen:

1 m Stahlsäule 1/8"; Chromosorb G/ AW - DMCS belegt mit 1 % Siliconöl SE 52; FID; Temperaturprogramm: 1 min 80° C, 80° 250° C, 16° /min., 4 min. 250° C;

Die Identifizierung der Peaks erfolgte durch Kopplung mit dem Massenspektrometer Varian MAT 111.

Diskussion der Ergebnisse s.S. 51/52.

5. Dithiooxal-S-säuredialkylester 8



Die Herstellung der Verbindungen 8 erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift von JONES und TASKER ¹²⁾ aus Oxalylchlorid und dem entsprechenden Thiol.

5.1. Dithiooxal-S-säuredimethylester 8a R = CH₃

Hellgelbe, übelriechende Kristalle, löslich in Chloroform und Methanol.

Ausbeute: 70,6 g (47 % d.Th.)

Fp.: 84° C (Lit. ¹²⁾ Fp.: 82 - 83° C)

Analyse: C₄H₆O₂S₂ (150,2)

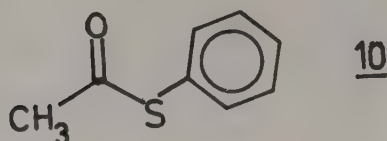
Ber.: 31,98 % C 4,02 % H 42,68 % S

Gef.: 31,89 % C 3,95 % H 42,68 % S

NMR: 2,40 (S = SCH₃)

IR: 2945, 1675, 1430, 1320, 990, 945, 820, 715.

6. Thioessig-S-säurephenylester 10



Zu einer auf 0° C gekühlten Lösung von 2,7 g (0,01 mol) Diiminooxalsäuredithiophenylester 3c und 2,0 g (0,02 mol) Triäthylamin in 50 ml wasserfreiem Benzol tropfte ich 1,5 g (0,02 mol) Acetylchlorid, in 20 ml Benzol gelöst, zu. Nach zwei Stunden wurde der Reaktionsansatz 30 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erwärmt und über Nacht im Kühlschrank stehengelassen. Das ausgefallene Triäthylamin-hydrochlorid nutschte ich ab und befreite das Filtrat am Rotavapor vom Lösungsmittel. Den Rückstand unterwarf ich einer fraktionierten Destillation.

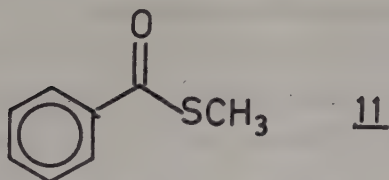
Ausbeute: 0,7 g (46 % d.Th.)

Kp.: 225° C (Lit. ⁹⁴) Kp.: 228 - 230° C)

Analyse: C₈H₈OS (152,202)

Ber.: 63,13 % C 5,30 % H 21,06 % S
 Gef.: 63,22 % C 5,26 % H 20,98 % S
 NMR: 2,2 (S = CH₃)
 7,3 (M = Ø)
 IR: 3050, 1700, 1480, 1120, 945, 742, 700,
 685 (Film).

7. Thiobenzoe-S-säuremethylester 11



Bei der analogen Umsetzung, wie unter 6. beschrieben, ergab der Diiminodithiooxalsäuredimethylester 3a die Verbindung 11. Hellgelbes Öl mit organischen Lösungsmitteln mischbar.

Ausbeute: 0,9 g (59,1 % d.Th.)

Kp.: 230° C (Lit. ⁹⁵) Kp.: 231 - 232° C)

Analyse: C₈H₈OS (152,202)

Ber.: 63,13 % C 5,30 % H 21,06 % S

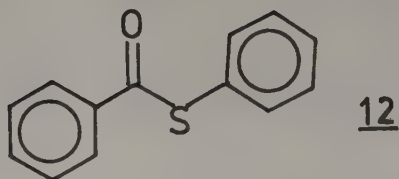
Gef.: 63,20 % C 5,25 % H 20,95 % S

NMR: 2,4 (S = SCH₃)

7,3 (M = Ø)

IR: 3030, 1695, 1480, 1445, 1120, 942, 740,
 705, 670 (Film).

8. Thiobenzoe-S-säurephenylester 12



2,7 g (0,01 mol) Diiminodithiooxalsäurediphenylester 3c wurden analog, wie unter 6. beschrieben, mit Benzoylchlorid zu 12 umgesetzt. Weiße, geruchlose Kristalle.

Ausbeute: 1,0 g (47,6 % d.Th.)

Fp.: 58° C (Lit. ⁹⁶) Fp.: 56° C)

Analyse: C₁₃H₁₀OS (214,28)

Ber.: 72,87 % C 4,70 % H 14,96 % S

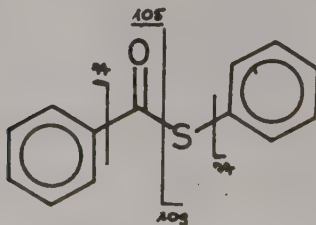
Gef.: 72,51 % C 4,69 % H 14,93 % S

NMR: 7,4 (M = Ø)

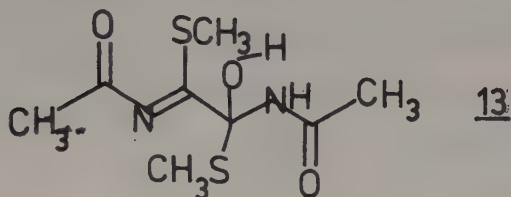
8,0 (M = Ø)

IR: 3050, 1680, 1480, 1440, 1200, 1175, 995, 775,
750, 708, 680, 640.

MS: m⁺ = 214 m/e



9. 2-Aminoacetyl-2-hydroxy-1-iminoacetyl-2-methanthiol-1-thioessig-S-säuremethylester 13



30,0 g (0,2 mol) Diiminodithiooxal-S-säuredimethylester 3a erwärmte ich mit 100 ml wasserfreiem Acetanhydrid unter Feuchtigkeitsschluß 60 Minuten auf dem siedenden Wasserbad.

Nach dem Entfernen des überschüssigen Acetanhydrids am Rotationsverdampfer wurde zehnmal aus Chloroform umkristallisiert, um von anhaftendem Paracyan abzutrennen.

Rohausbeute: 17,0 g, weiße, geruchlose Kristalle.

Ausbeute: 3,0 g (6 % d.Th.)

Fp.: 185° C

Analyse: $C_8H_{14}N_2O_3S_2$ (251,12)

Ber.: 38,29 % C 5,57 % H 11,15 % N 25,48 % S

Gef.: 38,40 % C 5,50 % H 11,29 % N 24,79 % S

NMR: 2,13 (S = CH₃ und SCH₃, angespalten)

2,51 (S = N=C-SCH₃)

7,01 (H = OH)

9,16 (H = NH)

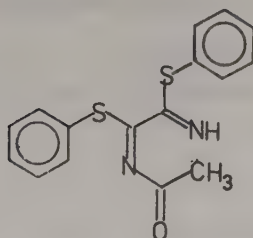
IR: 3300, 3220, 3120, 3000, 2920, 1755, 1690, 1655,
1535, 1495, 1370, 1235, 1185, 760, 720, 700, 665.

MS: 203, 202, 187, 160, 161, 143, 145, 117, 119,
122, 102, 85, 74, 78, 57, 48, 47, 43, 32.

CMR: 171,5 (O=C-N=) 77,3 (HN-C-SCH₃)
168,6 (O=C-NH-) 25,1 (O=C-CH₃)
166,9 (N=C-) 22,4 (O=C-CH₃)
12,3 (SCH₃)

Abbildung: s.S. 18 (d₆-DMSO)

10. N-Acetyl-diiminodithiooxal-S-säurediphenylester 14



14

27,0 g (0,1 mol) Diiminodithiooxal-S-säurediphenylester 3c
wurden analog 13 mit Acetanhydrid umgesetzt.

Weiß, geruchlose Kristalle, löslich in DMSO.

Ausbeute: 1,5 g (4,8 % d.Th.)

Fp.: 180 - 181° C

Analyse: C₁₆H₁₄N₂OS₂ (315,12)

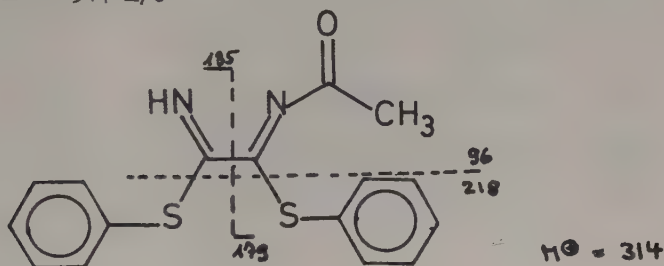
Ber.: 61,14 % C 4,45 % H 8,91 % N 20,38 % S

Gef.: 61,16 % C 4,42 % H 8,98 % N 20,86 % S

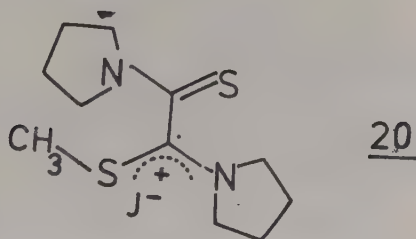
NMR (d_6 -DMSO): 1,82 (S=CH₃)
 7,55 (M = $\emptyset$)
 9,2 (H = NH)

IR: 3200, 3180, 3050, 2950, 1665, 1530, 1440,
 1280, 1155, 875, 760, 740, 690.

MS: m^+ = 314 m/e



11. 1-Methylthio-1-pyrrolidino-1-pyrrolidinothiocarbonyl-
methylidinium-jodid 20



2,3 g (0,01 mol) Dithionoxaldipyrrolidid 19 ³⁾ wurden in
 30 ml Methylenchlorid suspendiert und bis zur vollständigen
 Lösung am Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen fielen zitronen-
 gelbe Kristalle aus, die sich aus Chloroform umkristalli-
 sieren ließen.

Ausbeute: 3,0 g (81,1 % d.Th.)

Fp.: 131° C

Analyse: $C_{11}H_{19}N_2S_2J$ (370,31)

Ber.: 35,67 % C 5,17 % H 7,56 % N

Gef.: 35,73 % C 5,28 % H 7,71 % N

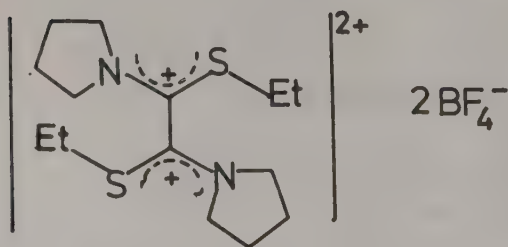
NMR: 2,32 (breites M = CH_2)

2,81 (S = SCH_3)

4,00 (breites M = $N-CH_2$)

IR: 2980, 2870, 1590, 1510, 1440, 1331, 1259,
1218, 1170, 1155, 1000, 950, 845.

12. 1,2-Diaethylthio-1,2-dipyrrolidino-aethylidinoum-bis-
fluorsulfonat 21



3,7 g (0,02 mol) Triäthylloxonium-tetrafluorborat wurden in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst. Zu dieser Lösung gab ich 2,3 g (0,01 mol) Dithionoxaldipyrrolidid 19 ³⁾ in wenig Methylenchlorid suspendiert hinzu. Nach einstündigem Kochen am Rückfluß fielen weiße Kristalle aus, die nach Waschen mit Äther analysenrein waren. Löslich in DMSO, DMF, Wasser.

Ausbeute: 4,0 g (86,9 % d.Th.)

Fp.: 238 - 240° C

Analyse: $C_{14}H_{26}B_2F_8N_2S_2$ (460,1)

Ber.: 36,54 % C 5,70 % H 6,08 % N 13,94 % S

Gef.: 36,37 % C 5,48 % H 5,96 % N 13,86 % S

NMR (d_6 -DMSO): 1,43 (T = CH_3)

2,20 (M = CH_2)

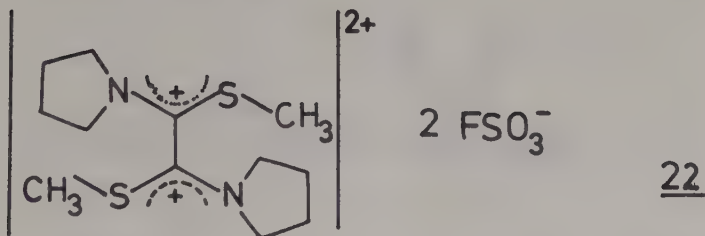
3,42 (Q = CH_2S)

4,06 (M = CH_2N)

IR: 2950, 1605, 1580, 1440, 1345, 1270, 1050,

840, 785, 650.

13. 1,2-Dimethylthio-1,2-dipyrrolidino-aethylidinium-bis-
fluorsulfonat 22



2,3 g (0,01 mol) Dithionoxaldipyrrolidid ³⁾ 19 wurden in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst und unter Feuchtheitsausschluß 2,3 g (0,02 mol) Fluorsulfonsäuremethylester in einer Portion zugegeben. Nach 30minütigem Erwärmen unter Rückfluß fielen weiße Kristalle aus, die in DMSO löslich waren.

Ausbeute: 4,0 g (87,7 % d.Th.)

Fp.: 142 - 143° C

Analyse: $C_{12}H_{22}F_2N_2O_6S_4$ (456,57)

Ber.: 31,56 % C 4,85 % H 6,13 % N 28,08 % S

Gef.: 31,35 % C 4,77 % H 6,13 % N 28,61 % S

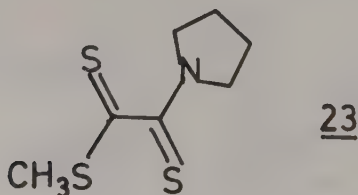
NMR (d_6 -DMSO): 2,2 (M = CH_2)

2,8 (S = SCH_3)

4,03 (M = NCH_2)

IR: 3005, 2970, 2940, 1605, 1575, 1435, 1270, 1070,
715.

14. 2-Pyrrolidinothiocarbonyl-dithioessigsäure-
methylester 23



4,6 g (0,01 mol) der Verbindung 22 suspendierte ich in 100 ml wasserfreiem Methanol, das zuvor mit Schwefelwasserstoff gesättigt wurde. Nach Zugabe von 2 ml Pyridin leitete ich 5 Stunden lang Schwefelwasserstoff bei 0° C durch das Reaktionsgemisch. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum, wurde der Rückstand zur Abtrennung des Dithiooxamids 19

einer säulenchromatographischen Trennung an Kieselgel PF 60 (Fließmittel Methylenchlorid) unterworfen. Die orangegefärbte Fraktion, die hauptsächlich die Verbindung 23 enthielt, war nach erneuter chromatographischer Reinigung einheitlich. Orangefarbenes Öl, das in organischen Lösungsmitteln löslich ist.

Ausbeute: 0,02 g (1 % d.Th.)

Analyse: $C_7H_{11}NS_3$ (205,364)

Ber.: 40,94 % C 5,40 % H 6,82 % N

Gef.: 41,18 % C 5,21 % H 6,85 % N

NMR: 2,14 (M = CH_2)

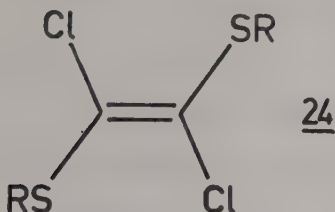
2,60 (S = SCH_3)

3,88 (M = NCH_2)

IR: 2960, 2860, 1450, 1320, 1245, 1200, 1130, 1040, 965, 932, 840, 760, 750, 630 (Film).

MS: $m^+ = 205$ (100 %), 190, 126, 114, 95, 91, 84, 70, 57, 47, 45, 44.

15. 1,2-Dichlor-1,2-dialkylthioaethin 24



Die Darstellung der Verbindungen 24 erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von BAGANZ und KRUEGER ²⁹⁾. Die Verbindung 24b ist von BAGANZ und TRIEBSCHE ³⁰⁾ erstmalig beschrieben worden.

15.1. 1,2-Dichlor-1,2-dimethylthioaethen 24a R = CH₃

Durch Umsetzung von 168 g (1 mol) Tetrachloraethen mit 140 g Natriummethylmercaptid in Äthanol erhielt ich 150 g der Verbindung 24a, die der fraktionierten Destillation an einer Spaltrohrkolonne unterworfen wurden. Farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 140 g (74,1 % d.Th.)

Kp₁₀: 115° C

Analyse: C₄H₆S₂Cl₂ (189,126)

Ber.: 25,40 % C 3,20 % H 33,91 % S

Gef.: 25,42 % C 3,17 % H 33,66 % S

NMR: 2,40 (S = CH₃)

IR: 2918, 1430, 1418, 955, 860, 738 (Film).

15.2. 1,2-Dichlor-1,2-diaethylthioaethen 24b R = Et

Darstellung analog 15.1. Farblose, übelriechende Flüssigkeit, mit organischen Lösungsmitteln mischbar.

Ausbeute: 180 g (82,9 % d.Th.)

Kp₁₀: 127 - 128° C

Analyse: C₆H₁₀Cl₂S₂ (217,180)

Ber.: 33,18 % C 4,64 % H 29,53 % S 32,65 % Cl

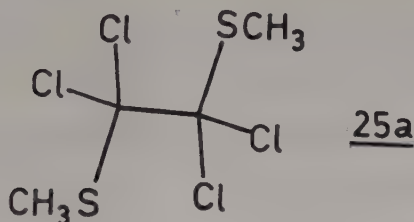
Gef.: 33,13 % C 4,27 % H 29,65 % S 31,86 % Cl

NMR: 1,22 (T = CH₃)

2,85 (Q = SCH₂)

IR: 2970, 2915, 1455, 1370, 1265, 1070, 970, 1065,
735 (Film).

16. 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-dimethylthioaethan 25a



11,8 g (0,1 mol) Dimethylthioaethin in 100 ml Tetrachlor-kohlenstoff wurden bei 0° C mit 14,0 g Chlor unter Gewichtskontrolle umgesetzt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum blieb ein viskoses Öl zurück, das im Kühlschrank durchkristallisierte. Umkristallisation aus Chloroform.

Ausbeute: 22,4 g (86,8 % d.Th.)

Fp.: 72° C

Analyse: C₄H₆Cl₄S₂ (260,032)

Ber.: 18,48 % C 2,33 % H 24,66 % S 54,54 % Cl

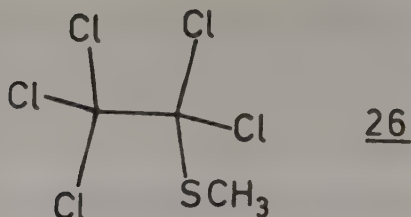
Gef.: 18,24 % C 2,17 % H 25,84 % S 53,36 % Cl

NMR: 2,62 (S = CH₃)

IR: 2995, 2920, 1418, 1319, 980, 750, 695, 630.

MS: m⁺ = 258 m/e

17. 1,1,1,2,2-Pentachlor-2-methylthioaethan 26



19,3 g (0,1 mol) 1,2-Dichlor-1,2- dimethylthioaethen 24a löste ich in 100 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff und gab 14,3 g (0,1 mol) Aluminiumtrichlorid zu. Sodann leitete ich 7 g (0,1 mol) Chlorgas ein. Der Reaktionsansatz wurde auf Eis/HCl gegossen und mit Tetra extrahiert. Der Extrakt wurde mehrfach mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die fraktionierte Destillation ergab eine farblose, penetrant riechende Flüssigkeit, die mit organischen Lösungsmitteln mischbar war.

Ausbeute: 20,5 g (82,6 % d.Th.)

Kp₁₁: 105 - 106° C

Analyse: C₃H₃Cl₅S (248,386)

Ber.: 14,51 % C 1,22 % H 12,91 % S

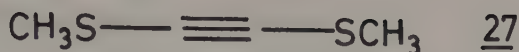
Gef.: 14,54 % C 1,06 % H 14,5 % S

NMR: 2,62 (S = SCH₃)

IR: 2920, 1435, 1418, 950, 760, 712, 635 (Film).

MS: m⁺ = 246 m/e, 211, 199, 176, 161, 141, 129, 117, 79, 47.

18. Dimethylthioaethin 27



Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an NOOI und ARENS ³²⁾. 4,2 g Lithium (0,6 mol) wurden in 500 ml flüssigem Ammoniak bei -80°C gelöst. Anschließend tropfte ich unter Beibehaltung dieser Temperatur 29 g Dichloraethan (0,3 mol) langsam zu, wobei sich der Kolbeninhalt grau verfärbte. Nach Abklingen der heftigen Reaktion gab ich langsam 28,2 g Dimethyldisulfid (0,3 mol) zu. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur über Nacht, wurden 200 ml Äther zugesetzt und der Reaktionsansatz zur Vertreibung des restlichen Ammoniaks auf dem Wasserbad unter Rückfluß erwärmt, wobei sich ein grauer Niederschlag bildete. Dieser wurde durch Zugabe von 100 ml Wasser wieder aufgelöst. Die Phasen ließen sich trennen. Die wäßrige Phase wurde mehrfach mit Äther extrahiert, die vereinigten ätherischen Phasen mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der Äther ließ sich durch Destillation über eine Vigreux-Kolonnen von der Verbindung 27 abtrennen.

Farblose Flüssigkeit, stechend riechend, mit organischen Lösungsmitteln mischbar.

Ausbeute: 34,0 g (85 % d.Th.)

K_p : $70 - 71^\circ \text{C}$

n_D^{20} : 1,5981

Analyse: $C_4H_6S_2$ (118,220)

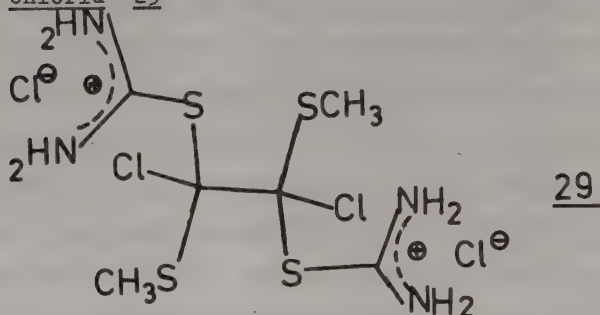
Ber.: 40,64 % C 5,12 % H 54,24 % S

Gef.: 40,69 % C 4,98 % H 54,67 % S

NMR: 2,36 (S = SCH_3)

IR: 3000, 2930, 1435, 1310, 975 (Film).

19. Bi- 1-chlor-1-methylthio-methan-S-thiuroniumyl-
chlorid 29



1,3 g (0,005 mol) 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-dimethylthio-
aethan 25a wurden in 50 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst
und mit 0,76 g (0,01 mol) Thioharnstoff versetzt. Der Reak-
tionsansatz wurde zwei Stunden lang unter Rückfluß erhitzt
und über Nacht im Kühlschrank kristallisieren gelassen.
Der Kristallbrei wurde abgenutscht und aus viel Aceton um-
kristallisiert. Weiße, geruchlose Kristalle.

Ausbeute: 1,5 g (73,2 g d.Th.)

Fp.: 152 - 153° C

Analyse: $C_6H_{14}N_4S_4Cl_4$ (412,273)

Ber.: 17,48 % C 3,42 % H 31,11 % S

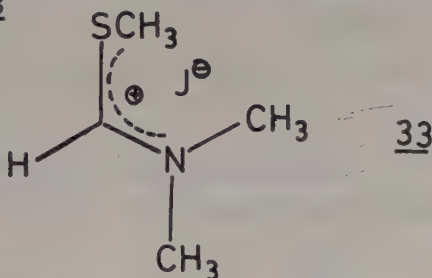
Gef.: 17,59 % C 3,63 % H 31,50 % S

NMR (d_6 -DMSO): 2,50 (breites S = SCH₃)

8,80 (breiter H = NH)

IR: 3200, 3000, 1650, 1420, 1050, 850.

20. 1-Dimethylamino-1-methylthio-methylen-
iodid 33



Eine bei -100° C gerührte Lösung von 1,07 g (0,01 mol) Lithiumdiisopropylamid in 50 ml THF/n-Hexan (5:1) wurde unter absolutem Feuchtigkeitsausschluß und Begasung mit Argon binnen zweier Minuten mit 0,88 g (0,01 mol) Dimethylthioformamid versetzt. Nach drei Minuten fügte ich 0,76 g (0,01 mol) Schwefelkohlenstoff zu und ließ die Badtemperatur binnen einer Stunde auf -70° C ansteigen. Dann fügte ich 1,42 g (0,01 mol) Methyljodid zu und neutralisierte den Reaktionsansatz mit 0,6 g (0,01 mol) Eisessig. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur konnten hellgelbe, geruchlose Kristalle isoliert und aus Chloroform umkristallisiert werden.

Ausbeute: 0,9 g (78,3 % d.Th.)

Fp.: 124° C (Lit. ⁹⁷⁾ Fp.: 124 - 125° C)

Analyse: C₄H₁₀NSJ (231,091)

Ber.: 20,79 % C 4,36 % H 6,06 % N

Gef.: 20,93 % C 4,15 % H 6,06 % N

S: nicht bestimmbar nach Schöniger

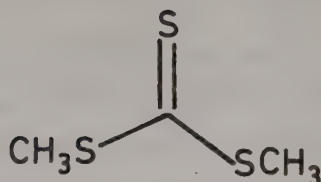
NMR: 3,14 (S = SCH₃)

3,57 (S = NCH₃)

3,97 (S = NCH₃)

IR: 2970, 1640, 1410, 1160, 920, 870, 809.

21. Dimethyltrithiocarbonat 36



36

Das Dimethyltrithiocarbonat 36 konnte aus der Mutterlauge der Verbindung 5 gewonnen werden. Dazu wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand einer fraktionierten Destillation an einer Spaltrohrkolonne unterworfen. Gelbe Flüssigkeit von charakteristischem Geruch.

Ausbeute: 82,8 g (60 % d.Th.)

Kp₇₆₀: 219 - 220° C (Lit. ⁶⁾ Kp₇₆₀: 224° C)

Analyse: C₃H₆S₃ (138,273)

Ber.: 26,06 % C 4,37 % H 69,57 % S

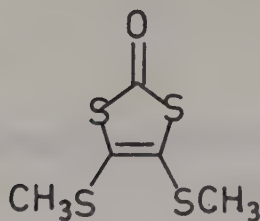
Gef.: 26,14 % C 4,07 % H 69,38 % S

NMR: 2,78 (S = SCH₃)

IR: 2999, 2925, 2822, 1470, 1430, 1319, 1065,
890 (Film).

MS: m⁺ = 138 m/e (88 %), 91 (100), 76 (32), 47 (38),
45 (35)

22. 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-on 37



37

Zu einer gerührten Lösung von 4,52 g (0,02 mol) des Iso-trithions 5 in 50 ml Chloroform werden bei Raumtemperatur 19,2 g (0,06 mol) Quecksilber(II)-acetat in 200 ml Eisessig getropft. Nach 48 Stunden gießt man in 1000 ml Wasser, schüttelt mehrmals mit Chloroform aus, dampft die organische Phase im Vakuum ein und chromatographiert den Rückstand an einer Säule von 250 g Kieselgel PF 60 mit Tetrachlorkohlenstoff. Nach dem Einengen des Eluats im Vakuum wird die zurückblei-

bende Substanz mehrfach aus Chloroform umkristallisiert:
leicht gelbstichige Nadeln, in Chloroform und Methylen-
chlorid gut löslich.

Ausbeute: 1,2 g (28,5 % d.Th.)

Fp.: 63 - 64° C

Analyse: $C_5H_6OS_4$ (210,359).

Ber.: 28,55 % C 2,87 % H 60,97 % S

Gef.: 28,57 % C 2,55 % H 59,71 % S

NMR: 2,55 (S = SCH₃)

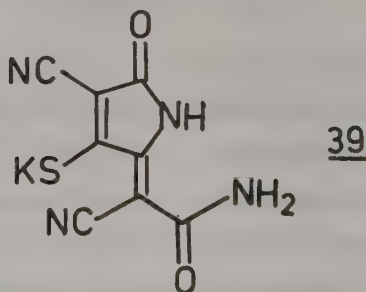
IR: 2960, 1685, 1480, 1425, 1320, 990, 970, 950,
905, 895.

MS: s.S. 61

CMR: s.S. 60

UV: s.S. 62

23. Kalium-3-cyan-5-(1-carbamoyl-1-cyan-methyliden)-2-
pyrrolinon-4-thiolat 39



0,8 g Kalium (0,02 mol) wurde mit 20 ml trockenem Methanol
zu einer Kaliummethylatlösung umgesetzt und im Eisbad auf 0° C

abgekühlt. Unter Feuchtigkeitsausschluß und Inertgas tropfte ich dieser Lösung eine Suspension von 1,5 g DTOE (0,01 mol) und 1,68 g Cyanacetamid (0,02 mol) in 20 ml Methanol langsam zu. Hierbei entstand ein braun-roter Kristallbrei, der unter Feuchtigkeitsausschluß abgenutscht und mit Äther, sowie Aceton gewaschen wurde.

Ausbeute: 2,1 g (81,4 % d.Th.)

Fp.: 300° C

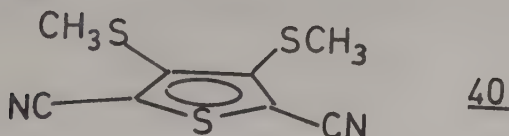
Analyse: $C_8H_3N_4O_2SK$ (258,282)

Ber.: 37,20 % C 1,17 % H 21,68 % N 12,41 % S

Gef.: 37,31 % C 1,14 % H 21,68 % N 12,51 % S

IR: 3390, 3220, 3180, 2200, 1700, 1660, 1640,
1580, 1450, 1380, 1285, 1090, 1060, 945,
812, 770, 700, 680, 630.

24. 3,4-Dimethylthio-2,5-thiophendicarbonitril 40



Aus 0,8 g Kalium (0,02 mol) stellte ich mit 20 ml wasserfreiem Methanol eine Kaliummethylatlösung her und kühlte den Reaktionsansatz auf 0° C im Eisbad ab. Bei der Zugabe einer

Suspension, bestehend aus 1,5 g DTOE (0,01 mol) und 1,12 g 1,1'-Dicyanodimethylensulfid (0,01 mol) in 20 ml Methanol, fielen sandfarbene Kristalle aus, die abgenutscht und mit Äther gewaschen wurden. Diese Kristalle suspendierte ich in 20 ml Methyljodid und erhitzte 2 Stunden am Rückfluß. Das überschüssige Methyljodid entfernte ich im Vakuum, nahm den Rückstand in Chloroform auf und wusch die organische Phase mehrfach mit Wasser aus. Nach dem Trocknen und Einengen der Lösung fielen hellgraue in Chloroform lösliche Kristalle an, die wiederholt aus Methylenchlorid umkristallisiert wurden.

Ausbeute: 1,2 g (53,1 % d.Th.)

Fp.: 78 - 79° C

Analyse: $C_8H_6N_2S_3$ (226,416)

Ber.: 42,45 % C 2,67 % H

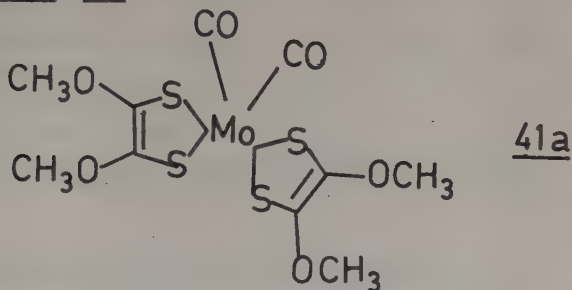
Gef.: 42,56 % C 2,58 % H

NMR: 2,75 (S = SCH₃)

IR: 2910, 2210, 1420, 1270, 1110, 970.

MS: m^+ = 226 m/e, 211, 193, 147, 114, 94, 70, 47.

25. Bis-(1,2-dimethoxy-dithiolen)-molybdän-cis-
dicarbonyl 41a



Ich bestrahlte eine Lösung von 1,5 g DTOE (0,01 mol) und 1,32 g Molybdänhexacarbonyl (0,005 mol) in 250 ml Methylenchlorid mit einer Quecksilberniederdrucklampe, wobei nach kurzer Bestrahlungsdauer eine tiefviolette Verfärbung der Lösung zu beobachten war. Nach fünf Stunden ließ sich im Reaktionsansatz dünnstschichtchromatographisch kein DTOE mehr nachweisen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand an einer Kieselgel PF 60 Säule chromatographiert (Fließmittel: Methylenchlorid). Die violette Fraktion wurde eingengt und der Rückstand aus Methylenchlorid umkristallisiert. Violett-schwarze Kristalle, leicht zeretzlich.

Ausbeute: 1,5 g (66,4 % d.Th.)

Fp.: 250° C (Zers.)

Analyse: C₁₀H₁₂O₆S₄Mo (452,326)

Ber.: 26,54 % C 2,67 % H 28,35 % S

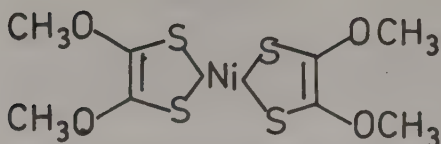
Gef.: 26,50 % C 2,66 % H 29,25 % S

NMR: 4,2 (S = OCH₃)

3,8 (S = OCH₃)

IR: 2002, 1935, 1240, 1155, 875 (Nujol-Film).

26. Bis-1,2-dimethoxy-dithiolen-nickel 42



42

3,0 g DTOE (0,02 mol) löste ich in 150 ml Äther, spülte den Reaktionsansatz 1 Stunde lang mit Argon und kühlte ihn auf -40° C ab. Daraufhin injizierte ich 1,7 g Nickeltetracarbonyl durch ein Septum langsam in das Reaktionsgefäß. Es bildete sich sofort ein blau-schwarzer Niederschlag, der nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur abgenutscht und aus Chloroform umkristallisiert wurde. Blau-schwarze, in Chloroform und Methylenchlorid lösliche Kristalle.

WARNUNG: Das Arbeiten mit Nickeltetracarbonyl erfordert besondere Vorsichtsmaßnahmen. Siehe:

"Nickel Carbonyl is Dangerous" Technical

Bulletin der Matheson Company!

Ausbeute: 2,8 g (78,2 % d.Th.)

Fp.: 200° C (Zers.)

Analyse: $C_8H_{12}O_4S_4Ni$

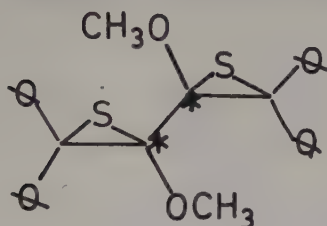
Ber.: 26,26 % C 3,34 % H

Gef.: 26,14 % C 3,28 % H

NMR: 4,22 (S= OCH₃)

IR: 2920, 1444, 1320, 1220, 1155, 970, 870.

27. Bi-(2-methoxy-3,3-diphenyl)-thiiranyl 43
(Diasteremeren und Enantiomerengemisch)



43

Zu einer Lösung von 3,88 g Diphenyldiazomethan (0,02 mol) in Petroläther tropfte ich unter Rühren bei Raumtemperatur 1,5 g DTOE (0,01 mol) in 20 ml Petroläther suspendiert zu. Es fielen weiße Kristalle aus, die abgenutscht und aus Äther umkristallisiert wurden.

Ausbeute: 1,9 g (40 % d.Th.)

Fp.: 214 - 216° C

Analyse: $C_{30}H_{26}O_2S_2$ (482,668)

Ber.: 74,65 % C 5,43 % H

Gef.: 74,49 % C 5,40 % H

NMR: 2,78 (S = OCH₃)

7,2 (M = Ø)

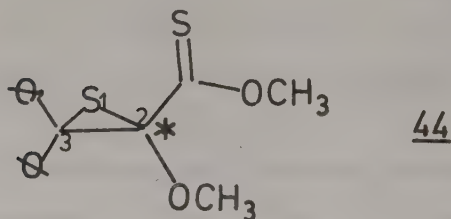
IR: 3060, 3030, 3020, 2920, 1595, 1485, 1442,
1232, 1180, 1150, 1065, 770, 738, 695, 640.

MS: kein Molekülpeak, 418, 387, 371, 356, 341,
284, 198, 166, 104, 64.

Diskussion der Stereochemie: s.S. 85

28. 2-Methoxy-2-methoxythiocarbonyl-3,3-diphenyl-
thiiran 44

Racemat aus 2S..., 2R...



Das mono-Thiiranprodukt 44 fiel in der Mutterlauge von 43 an, konnte aber nur auf spektroskopischem Wege charakterisiert werden, da Versuche einer chromatographischen oder destillativen Trennung stets zu 45 führten. Gelbes, hochviskoses Öl. Mischbar mit organischen Lösungsmitteln.

Ausbeute: ca. 2,5 g

Analyse: C₁₇H₁₆O₂S₂ (316,443)

Ber.: 64,52 % C 5,09 % H 20,27 % S

Gef.: 63,70 % C 5,91 % H 20,54 % S

Rohprodukt!

NMR: 3,38 (S = OCH₃)

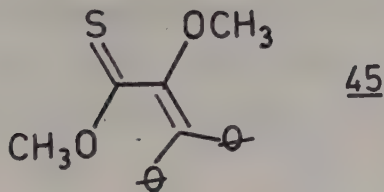
3,61 (S = OCH₃)

7,4 (M = Ø)

IR: 3050, 3010, 2990, 2915, 1595, 1485, 1440,
1270, 1150, 1060, 1015, 750, 695.

CMR: s.S. 87

29. 2-Diphenylmethylden-2-methoxy-thioessig-O-
säuremethylester 45



Beim trockenen Erhitzen auf 100° C von 1,5 g der Verbindung 44 (0,005 mol) wurde eine Abscheidung von Schwefel beobachtet. Durch Umkristallisation aus Äther konnte man farb- und geruchlose Kristalle gewinnen.

Ausbeute: 1,42 g (100 % d.Th.)

Fp.: 96° C

Analyse: C₁₇H₁₆O₂S (284,379)

Ber.: 71,18 % C 5,67 % H 11,28 % S

Gef.: 71,23 % C 5,83 % H 11,41 % S

NMR: 3,70 (S = OCH₃)

3,79 (S = OCH₃)

7,4 (M = Ø)

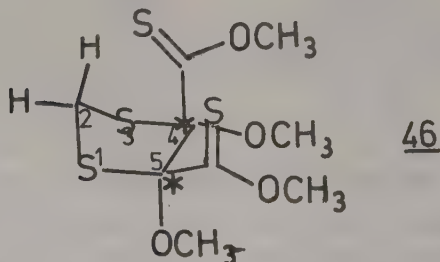
IR: 3050, 3020, 2920, 2820, 1595, 1485, 1430,
1235, 1095, 1035, 1020, 765, 750, 645.

MS: m⁺ = 284 m/e, (100 %), 221 (33 %), 165 (56 %),
75 (85 %)

30. 4,5-Dimethoxy-1,3-dithiolan-4,5-di-thiocarbon-0-
säuremethylester 46

(Diastereomeren- und Enantiomerengemisch aus

4R, 5S..., 4S, 5S..., 4R5R...



3,0 g DTOE (0,02 mol), in 50 ml Äther gelöst, wurden unter Rühren bei Raumtemperatur mit einer ätherischen Lösung, die ca. 0,9 g Diazomethan (0,02 mol) enthielt, versetzt, dabei war eine Entfärbung des Reaktionsansatzes zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Beim Abkühlen auf -80° C schieden sich analysenreine, hellgelbe Kristalle der meso-Form (R,S) 46a ab.

Die Mutterlauge von 46a wurde daraufhin mit Äther versetzt und erneut auf -80°C abgekühlt, wobei zitronengelbe Kristalle der Racemform 46b+c ausfielen.

Ausbeute: 2,2 g (70 % d.Th.)

davon 1,4 g 46a

0,8 g 46b+c

Fp.: 103°C (46a); 134°C (46a+b)

Analyse: $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_4$ (314,411)

Ber.: 34,39 % C 4,45 % H 40,76 % S

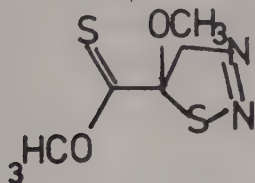
Gef.: 34,41 % C 4,58 % H 40,49 % S

IR (46a): 2990, 2930, 2820, 1435, 1265, 1240, 1095,
1062, 955, 939.

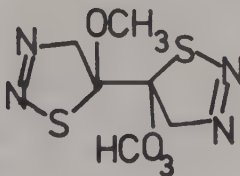
IR (46b+c): 2930, 1440, 1250, 1085, 1025, 965, 922, 800.

Eine eingehende Diskussion der MS-, NMR- und CMR-Daten findet sich auf Seite 90 f.

30.1. Isolierung der Zwischenprodukte 47 und 48



47



48

1,5 g DTOE (0,01 mol) wurden in einem Überschuß von ätherischer Diazomethanlösung (0,15 mol) bei -100°C gelöst.

Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur destillierte man den Äther in der Kälte am Rotavapor ab. Es fielen weißlich-gelbe Kristalle aus, die aus einem Gemisch von Bi-5-methoxy-1,2,3-thiadiazolinyll 48 und 5-Methoxy-5-methoxythiocarbonyl-1,2,3-thiadiazolin 47 bestanden, sich aber in organischen Lösungsmitteln nur unter Trübung und Gasentwicklung lösten. Aus diesem Grunde scheiterte eine Trennung dieser Verbindungen. Nach vier Stunden waren die Kristalle zu einem gelben Öl zerfallen.

Ausbeute: 1,0 g (47,7 % d.Th.)

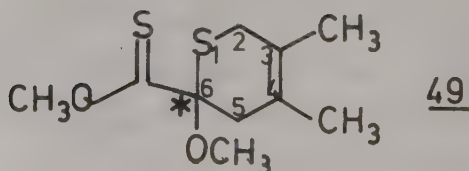
Fp.: 43° C (Zers.)

IR: 3020, 2980, 2940, 2860, 1590, 1505, 1470,
1430, 1120, 990, 900, 810, 630.

MS: 234, 192, 178, 164, 146, 142, 132, 114, 75,
58, 47, 45.

31. 5,6-Dihydro-3,4-dimethyl-6-methoxy-6-methoxythio-
carbonyl-2-H-thiin 49

Racemat aus 6R... und 6S...



8,2 g 2,3-Dimethylbutadien (0,1 mol) und 15,0 g DTOE
(0,1 mol) wurden in 20 ml Äther bis zum Verschwinden der

braunen Färbung des DTOE am Rückfluß erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum fiel ein gelbes, mit organischen Lösungsmitteln mischbares Öl an.

Ausbeute: 23,2 g (100 % d.Th.)

Analyse: $C_{10}H_{16}O_2S_2$ (232,365)

Ber.: 51,69 % C 6,94 % H

Gef.: 51,65 % C 7,05 % H

NMR: 1,79 (M = CH_3)

unaufgelöstes Spinsystem höherer Ordnung

2,6 (CH) 2,8 (CH) 3,18 (CH_2)

3,35 (S = OCH_3)

4,18 (S = OCH_3)

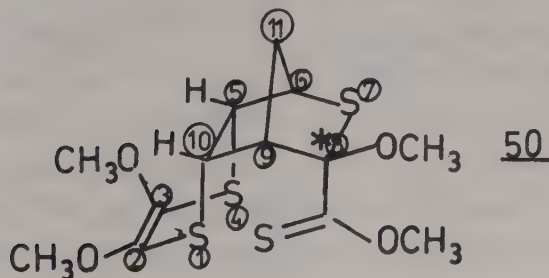
IR: 2900, 1400, 1250, 1395, 1100, 1040, 1010, 828 (Film).

MS: $m^+ = 232$ m/e

32. 2,3,8-Trimethoxy-8-methoxythiocarbonyl-1,4,7-trithia-tricyclo[10.1⁶,9⁵,10¹⁰]-2-undecen 50

Enantiomergemisch 8R... und 8S...

5,10-exo H: 5S, 10R...



6,6 g frisch destilliertes Cyclopentadien (0,1 mol) und 15,0 g DTOE (0,1 mol) werden in Methylenchlorid bis zum Verschwinden der braunen Färbung des DTOE am Rückfluß erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum fiel ein gelbes Öl an, aus dem das endo,endo-Isomer 50a auskristallisierte.

Ausbeute: 12,0 g (32,8 % d.Th.)

Fp.: 56 - 58° C

Analyse: $C_{13}H_{18}O_4S_4$ (366,542)

Ber.: 42,60 % C 4,94 % H

Gef.: 42,52 % C 4,92 % H

IR: 2920, 1575, 1435, 1245, 1385, 1080, 835, 755.

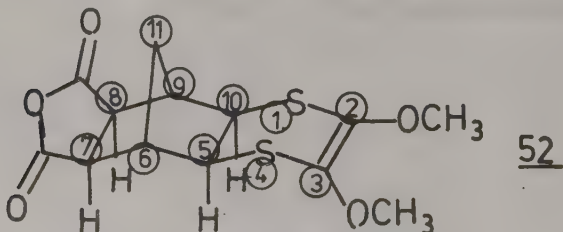
MS: $m^+ = 366$ m/e

CMR: s.S. 102

33. 2,3-Dimethoxy-1,4-dithia-tricyclo[10.1⁶.9.0^{5,10}]-

2-undecen-7,8-dicarbonsäureanhydrid 52

5,10-endo H; 7,8-endo H: 5S, 7R, 8S, 10R...



3,2 g Norbornendicarbonsäureanhydrid (Fp. 143° C) und 3,0 g DTOE wurden in 50 ml Methylenchlorid gelöst und zwei

Stunden am Rückfluß erhitzt. Auf Zugabe von Äther fielen weiße Kristalle, die in Chloroform löslich waren, aus.

Ausbeute: 3,7 g (60 % d.Th.)

Fp.: 157° C

Analyse: $C_{13}H_{14}O_5S_2$ (314,381)

Ber.: 49,66 % C 4,48 % H 20,40 % S

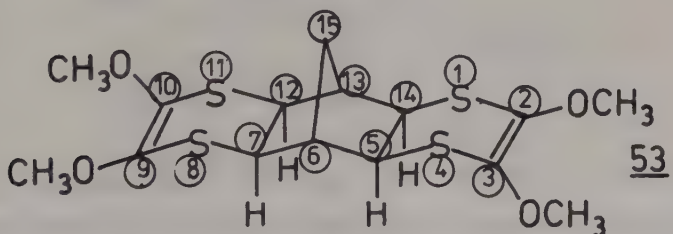
Gef.: 49,56 % C 4,49 % H 20,53 % S

IR: 2960, 1780, 1580, 1440, 1200, 1110, 910.

MS: $m^+ = 314$ m/e

CMR: s.S. 105

34. 2,3,9,10-Tetramethoxy-1,4,8,11-tetrathia-tetracyclo-
[14.1^{6,13}.0^{7,12}.0^{5,14}]-2,9-pentadecadien 53
 7,12-endo H, 5,14-endo H: 5S, 7R, 12S, 14R...



6,0 g DTOE (0,04 mol) und 1,84 g Norbornadien (0,02 mol) wurden in 50 ml Methylenchlorid gelöst fünf Stunden am Rückfluß gekocht. Auf Zugabe von Äther fielen weiße Kristalle aus, die aus Chloroform umkristallisiert wurden.

Ausbeute: 5,0 g (64,1 % d.Th.)

Fp.: 153° C

Analyse: C₁₅H₂₀O₄S₄ (392,525)

Ber.: 45,89 % C 5,13 % H 32,67 % S

Gef.: 45,58 % C 4,80 % H 32,95 % S

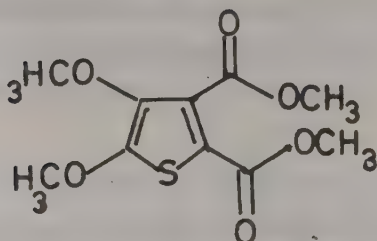
NMR: s.S. 109

IR: 2920, 1575, 1440, 1200, 1090, 1010, 930.

MS: m⁺ = 392 m/e

CMR: s.S. 107

35. 4,5-Dimethoxy-2,3-thiophendicarbonsäure-
dimethylester 54



54

Zu 1,5 g (0,01 mol) DTOE gab man 1,4 g (0,01 mol) Acetylendicarbonsäuredimethylester und 0,01 g Aluminiumtrichlorid. In einer spontanen, exothermen Reaktion entstand die Verbindung 54, die sich mit Hilfe der präparativen Dünnschichtchromatographie (Kieselgel PF₂₅₄ 60,2 mm Schichtdicke, Fließmittel Chloroform) reinigen läßt. Orangegelbe Kristalle, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Ausbeute: 2,5 g (86,2 % d.Th.)

Fp.: 59° C

Analyse: C₁₀H₁₂O₆S (260,206)

Ber.: 46,15 % C 4,65 % H 12,31 % S

Gef.: 45,87 % C 4,60 % H 12,66 % S

NMR: 3,80 (S = OCH₃)

3,82 (S = OCH₃)

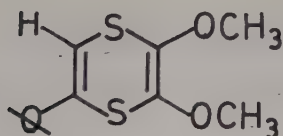
3,90 (S = OCH₃)

3,95 (S = OCH₃)

IR: 3010, 2950, 2840, 1720, 1570, 1480, 1250,
1070, 1025, 760.

MS: m⁺ = 260 m/e

36. 2,3-Dimethoxy-5-phenyl-1,4-dithiin 55



55

1,0 g Phenylacetylen (0,01 mol) und 1,5 g DTOE (0,01 mol) wurden unter analogen Bedingungen, wie unter 35. beschrieben umgesetzt und ebenfalls auf dünnsschichtchromatographischem Wege gereinigt. Hellbraune Kristalle.

Ausbeute: 0,1 g (4 % d.Th.)

Fp.: 138° C

Analyse: C₁₂H₁₂O₂S₂ (252,356)

Ber.: 57,11 % C 4,79 % H

Gef.: 57,04 % C 4,82 % H

NMR: 3,85 (S = OCH₃)

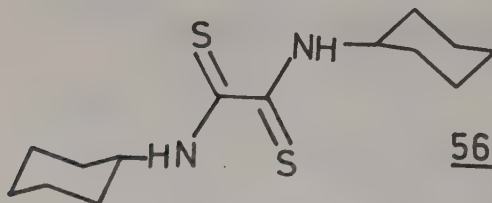
6,5 (M = H)

7,3 (M = Ø)

IR: 3050, 2930, 1610, 1575, 1445, 1195, 1200,
750, 640.

MS: m⁺ = 252 m/e

37. N,N'-Dicyclohexyldithiooxamid 56



0,091 g (0,5 mmol) und 0,19 g (1 mmol) Cyclohexylamin wurden unter Rühren in wenig Äther umgesetzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieben orangefarbene Kristalle zurück, die aus Äther umkristallisiert wurden.

Ausbeute: 0,2 g (71,4 % d.Th.)

Fp.: 150° C (Lit. ³⁾ Fp.: 149° C)

Analyse: $C_{14}H_{24}N_2S_2$ (284,49)

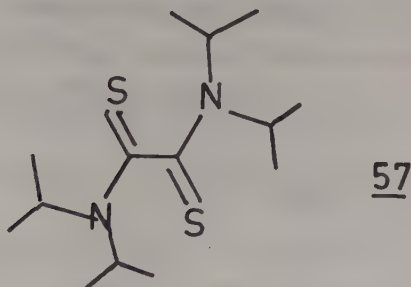
Ber.: 59,11 % C 8,50 % H 9,85 % N

Gef.: 58,93 % C 8,55 % H 9,70 % N

IR: 3160, 2930, 1514, 1392, 1367, 975, 907,
876, 704.

MS: $m^+ = 284$ m/e

38. N,N'-Diisopropyldithiooxamid 57



Bei der analogen Umsetzung, wie unter 37. beschrieben, entstand aus 0,091 g TTOE und 0,12 g Diisopropylamin die Verbindung 57. Orangerote Kristalle, die aus Äther umkristallisiert wurden.

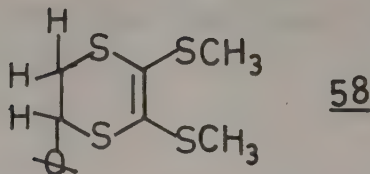
Ausbeute: 0,2 g (95,2 % d.Th.)

Fp.: $104^{\circ}C$ (Lit. ³⁾ Fp.: $104^{\circ}C$

IR: 3160, 2980, 1520, 1398, 1386, 1362, 1349,
1302, 960, 894, 803, 714.

MS: $m^+ = 204$ m/e

39. 5,6-Dihydro-2,3-dimethanthiol-5-phenyl-1,4-dithiin 58



0,182 g TTOE (1 mmol) und 0,104 g Styrol (1 mmol) in 1 ml Benzol wurden 5 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotavapor blieb ein hellbraunes Öl zurück.

Ausbeute: 0,25 g (87,4 % d.Th.)

Analyse: $C_{12}H_{14}S_4$ (286,5)

Ber.: 50,31 % C 4,92 % H

Gef.: 50,37 % C 4,81 % H

NMR: 2,3 (S = SCH_3);

ABX-System für 3 Protonen an C5 und C6

7,2 (M = $\emptyset$)

IR: 2915, 1580, 1450, 1305, 1285, 965, 845,
725, 642

MS: $m^+ = 286$ m/e

Literaturverzeichnis

- 1) Übersicht: Houben-Weyl, Methoden der Org. Chemie,
Band 8, S. 581 ff., Thieme 1952
- 2) K. Hartke und H. Hoppe, Chem. Ber. 107, 3121 (1974)
- 3) H. Hoppe, Dissertation, Marburg 1973
- 4) Y. Sakurada, Mem.Coll.Sci., Kyoto A 10, 79 (1926)
- 5) M. Matsui, Mem.Coll.Eng., Kyoto 1, 285 (1908)
- 6) B. Fetkenheuer, H. Fetkenheuer und H. Lecus,
Chem. Ber. 60, 2528 (1927)
- 7) H.M. Woodburn und C.E. Sroog,
J. Org. Chem. 17, 371 (1952)
- 8) U. Reuter und G. Gattow,
Z.anorg.allg.Chem., 421, 143 (1976)
- 9) H.D. Hartzler, U.S. Patent 3 717 619 20.2.1973
C.A. 78, 137673 b (1973)
- 10) W. Stork und R. Mattes, Angew.Chem. 87, 452 (1975)
- 11) C. Trebaul, Bull.Soc.chim.France, 1102 (1973)
- 12) H.O. Jones und H.S. Tasker, J.Chem.Soc. XCV, 1904 (1909)
- 13) R.A. Slater, Quart.Rep.Sulf.Chem., 3, 4, 360 (1968)
- 14) U. Schmidt, A. Lüttringhaus und H. Trefzger,
Liebigs Ann.Chem., 631, 129 (1950)
- 15) P. Reynaud und C. Moreau,
Bull.Soc.Chim. France, 2999 (1964)
- 16) M. Renson und J. Bidaine,
Bull.Soc.Chim. Belges 70, 519 (1961)
- 17) H.R. Hoffmann, Dissertation in Vorbereitung, Marburg
- 18) a) M.J. Janssen und J. Sandström, Tetrahedron 20, 2339 (1964)
b) Übersicht: M.J. Janssen in S. Patai (ed.):
The chemistry of carboxylic acids and esters,
Chap. 15 p. 705 ff, Wiley 1969

- 19) S.G. Smith und M.O'Leary, J.Org.Chem., 28, 2825 (1963)
- 20) T.L. Cottrell: The strengths of chemical bonds, Butterworth, 1958
- 21) R.J. Morath und G.W. Stacy in S. Patai (ed.): The chemistry of the carbon-nitrogen double bond, Chap. 8, p. 351 Wiley 1970
- 22) H.J. Barber, J.Chem.Soc. 101 (1943)
- 23) a) E. Breitmaier und W. Völter: ¹³C NMR-Spectroscopy Verlag Chemie 1974
b) J.B. Stothers: Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press 1974
- 24) E. Ziegler, C. Mayer und J.G. Zwainz, Z. Naturforsch. 30b, 760 (1975)
- 25) P. Stäglich, K. Thimm und J. Voß, Liebigs Ann.Chem. 671 (1974)
- 26) D.A. Peak und F. Stansfield, J.Chem.Soc. 4067 (1952)
- 27) H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kronig und E. Pfeil, J.Prakt.Chem. 2 , 147, 257 (1937)
- 28) P. Claesson, J.Prakt.Chem. 2 , 15, 211 (1877)
- 29) H. Baganz und K.-E. Krueger, Chem.Ber. 91, 809 (1958)
- 30) H. Baganz und W. Triebisch, Chem.Ber. 89, 895 (1956)
- 31) R.A. Moss und F.G. Pilkiewicz, Synthesis 209 (1973)
- 32) J.R. Nool und J.F. Arens, Rec.trav.chim.Pays-Bas 80, 244 (1961)
- 33) Übersicht: J.L. Wardell in S. Patai (ed.): The chemistry of the thiol-group I, Chap. 4, p. 163, Wiley 1974
- 34) H. Bunte, Ber.dtsch.chem.Ges. 7, 646 (1874)
- 35) Z.El-Hewehi und E. Traeger, J.Prakt.Chem. 279, 191 (1959)
- 36) W. Spring und E. Legros, Ber.dtsch.chem.Ges. 15, 1938 (1882)
- 37) D. Enders und D. Seebach, Angew.Chem. 85, 1104 (1973)

- 38) R. Engler, G. Gattow und M. Dräger,
Z.anorg.all.Chem. 390, 64 (1972)
- 39) Übersicht: R.W. Hoffmann, Angew.Chem. 80, 823 (1968)
R.W. Hoffmann und J. Schneider, Chem.Ber. 100, 3689 (1967)
- 40) S. Wawzonek und S.M. Heilmann,
J.Org.Chem. 39, 511 (1974)
- 41) G. Steinmecke, R. Kirmse und E. Hoyer,
Z.Chem. 15, 28 (1975)
- 42) M. Vora und N. Holy, J.Org.Chem. 40, 3144 (1975)
- 43) Übersicht: N.T. Anh: Die Woodward-Hoffmann-Regeln
und ihre Anwendung, p. 176 ff, Verlag Chemie 1972
- 44) W. Kusters und P.de Mayo, J.Am.Chem.Soc. 96, 3502 (1974)
- 45) H.E. Simmons, D.C. Blomstrom und R.D. Vest,
J.Am.Chem.Soc. 84, 4782 (1962)
- 46) F. Höhn und J. Bloch, J.Prakt.Chem. 2 , 82, 486 (1910)
- 47) Übersicht: R.C. Dougherty, Topics in current chemistry,
Vol. 45, p. 103 und 104, Springer 1974
R.C. Dougherty, J.Am.Chem.Soc. 90, 5780 (1968)
- 48) D.L. Coffen, J.Q. Chambers, D.R. Williams, P.E. Garret
und N.D. Canfield, J.Am.Chem.Soc. 93, 2258 (1971)
- 49) C.J. Pedersen, J.Am.Chem.Soc. 89, 7017 (1967)
Übersicht: G.W. Gokel und H.D. Durst,
Aldrichimica Acta 9, 3 (1976)
- 50) M. Mikolajczyk und J. Luczak,
Chemistry and Industry 76 (1972)
- 51) R. Gompper und E. Kutter, Chem.Ber. 98, 1365 (1965)
- 52) R.J. Harder und W.C. Smith,
J.Am.Chem.Soc. 83, 3422 (1961)
- 53) K.M. Pazdro, Roczn.Chem. 43, 1089 (1969)

- 54) A. Schönberg und L.v. Vargha, Chem.Ber. 63, 178 (1930)
- 55) L. Claisen und N. Stylos, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 20,
2188 (1887)
- Zusammenfassung: L. Claisen und Th. Ewan,
Liebigs Ann.Chem. 284, 245 (1895)
- 56) C.F. Sheley und H. Shechter, J.Org.Chem. 35, 2367 (1970)
J.S. Chickos, J.Org.Chem. 38, 1231 (1973)
- 57) H. Böhme und A. Dick, Arch.Pharm. 294, 475 (1961)
- 58) Th. Kissel, Diplomarbeit, Marburg 1975
- 59) D. Rungwerth und K. Schwetlick, Z.Chem. 14, 17 (1974)
K. Praefke, priv. Mitteilung
- 60) W.H. Mills und R.E.D. Clark, J.Chem.Soc. 175 (1936)
R.E.D. Clark, Analyst 60, 242 (1936)
" " 62, 661 (1937)
- 61) G. Bähr und G. Schleinzner, Chem.Ber. 90, 438 (1957)
" " , Angew.Chem. 68, 525 (1956)
- 62) G.N. Schrauzer und V.P. Mayweg, J.Am.Chem.Soc. 84,
3221 (1962)
G.N. Schrauzer und V.P. Mayweg, J.Am.Chem.Soc. 87,
3585 (1965)
- 63) H.B. Gray, R. Williams, I. Bernal und E. Billig,
J.AmChem.Soc. 84, 3596 (1962)
- 64) a.) E. Hoyer, W. Dietzsch und W. Schroth,
Z.Chem. 11, 41 (1971)
b.) G.N. Schrauzer, Acc.Chem.Res. 2, 72 (1969)
- 65) G.N. Schrauzer und V.P. Mayweg, J.Am.Chem.Soc. 87,
1483 (1965)
- 66) R.B. Woodward und R. Hoffmann: Die Erhaltung der
Orbitalsymmetrie, Verlag Chemie 1970
- 67) J. Hamer in J. Hamer (ed.): 1,4-Cycloaddition Reactions,
Org.Chemistry Series Vol. 8, Academic Press 1967

- 68) R. Huisgen, *Angew.Chem.* 80, 329 (1968)
- 69) A. Schönberg und L.v. Vargha, *Liebigs Ann.Chem.* 483, 176 (1930)
A. Schönberg, B. König und E. Frese,
Chem.Ber. 98, 3303 (1965)
- 70) W. Kirmse: *Carbene, Carbenoide, Carbenanalogue*, CHT 7, Verlag Chemie 1969
- 71) E.L. Eliel: *Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen* p. 164 f, Verlag Chemie 1966
- 72) F. Arndt, J. Amende, W. Enders, *Monatsh.* 59, 202 (1932)
H. Biltz und H. Paetzold, *Liebigs Ann.Chem.* 433, 81 (1923)
" " " " 436, 154 (1924)
L.F. Fieser und J.L. Hartwell, *J.Am.Chem.Soc.* 57, 1479 (1935)
- 73) a.) J.M. Beiner, D. Lecadet, D. Paquer, A. Thuillier und J. Vialle, *Bull.Soc.Chim.France* 1979 (1973)
b.) J.M. Beiner, D. Lecadet, D. Paquer und A. Thuillier, *Bull.Soc.Chim.France* 1983 (1973)
- 74) G.H. Birum und J.L. Dever, *Abstr.Am.Chem.Soc.* 135th Natl. Meeting, Chicago, Ill. 1958 p. 101-P
- 75) V.A. Kukhtin, *Dokl.Akad.Nauk.SSSR* 121, 466 (1958)
- 76) F. Ramirez und N.B. Desai, *J.Am.Chem.Soc.* 85, 3252 (1963)
- 77) Übersicht: G. Scherowsky und J. Weiland, *Chem.Ber.* 107, 3155 (1974)
E.J. Corey und R.A.E. Winter, *J.Am.Chem.Soc.* 85, 2677 (1963)
E.J. Corey und G. Märkl, *Tetrahedron Lett.* 3201 (1967)
- 78) Übersichtsreferate:
a.) J. Hamer und J.A. Turner in J. Hamer (ed.): *1,4-Cycloaddition Reactions* p. 211, Academic Press 1967
b.) H. Wollweber: *Diels-Alder Reaktion* p. 199, Thieme 1972

- 79) W.J. Middleton, J.Org.Chem. 30, 1390 (1965)
A. Schönberg und B. König, Chem.Ber. 101, 725 (1968)
- 80) C.R. Johnson, J.E. Keiser und J.C. Sharp,
J.Org.Chem. 34, 860 (1969)
- 81) R. Benassi, U. Folli und P. Jarossi, Synthesis 735 (1974)
- 82) D.M. Vyas und G.W. Hay, Canad.J.Chem. 49, 3755 (1971)
- 83) G. Pfundt und G.O. Schenk in J. Hamer (ed.): 1,4-Cyclo-
addition Reactions, p. 345 ff, Academic Press 1967
- 84) A. Schönberg und A. Mustafa, J.Chem.Soc. 387 (1944)
- 85) K. Wüthrich, S. Meiboom und L.C. Snyder,
J.Chem.Phys. 52, 230 (1970)
- 86) C. Craig, J.Am.Chem.Soc. 73, 4889 (1951)
- 87) P. Laszlo, Sciences 58 (1963)
- 88) J. Sauer, H. Wiest und A. Mielert,
Chem.Ber. 97, 3183, 3191 (1964)
- 89) C.D. Weis, J.Org.Chem. 27, 3520 (1962)
- 90) J. Sauer, D. Lang und H. Wiest, Chem.Ber. 97, 3208 (1964)
- 91) K. Fukui, Fortschr.Chem.Forsch. 15, 1 (1970)
" , Acc.Chem.Res. 4, 57 (1971)
- 92) W.L. Jorgensen und L. Salem: Orbitale Organischer
Moleküle, Verlag Chemie 1974
- 93) H. Hoppe und K. Hartke, Arch.Pharm. 308, 526 (1975)
- 94) A. Michler, Liebigs Ann.Chem. 176, 177 (1875)
- 95) J. Obermeyer, Ber.dt.chem.Ges. 20, 2992 (1887)
- 96) A.W. Chapman, J.Chem.Soc. 2298 (1926)
- 97) W.H. Hafferl, R.E. Lundin und L.L. Ingraham,
Biochemistry 3, 1072 (1964)

Lebenslauf

Thomas Kissel	geboren am 18.6.1946 in Urach (Württ.) als Sohn des Apothekers Heinrich Kissel und seiner Ehefrau Emma, geb. Steudle
1.4.1953 - 31.3.1957	Volksschule Blaubeuren
1.4.1957 - 6.10.1966	Kepler-Gymnasium Ulm
6.10.1966	Abitur
15.10.1966 - 30.4.1967	Pharmazeutisches Praktikum an der Kliniksapotheke der Universität Tübingen
1.5.1967 - 30.9.1968	Fortsetzung der Praktikantenzeit in der Schloß-Apotheke Heidenheim
13.9.1968	Pharmazeutische Vorprüfung
WS 68/69 - SS 71	Pharmaziestudium Freiburg
20.9.71	Pharmazeutisches Staatsexamen
WS 71/72 - SS 73	Chemiestudium Marburg
24.10.1973	Diplomchemiker-Hauptprüfung
13.2.1974	Approbation als Apotheker
1.12.73 - 30.4.75	Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. K. Hartke
7.5.75	Diplom in Chemie
seit 1.5.75	Promotion unter Anleitung von Prof. Dr. K. Hartke
seit 1.1.74	wissenschaftlicher Angestellter
18.10.75	heiratete ich die Kinderkranken- schwester Karin Mayer, 1976 wurde unsere Tochter geboren.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren:

Bernd, Böhme, Bresch, Follmann, Griesebach, Hartke,
Hoffmann, Kindl, Lüttringhaus, Maier, Mohr, Perst,
Pohl, Preuss, Schneider, Schweig, Wichtl.

